

Leistungsvergleich von Nieder- und Hochtemperatur- Polymerelektrolytmembran- Brennstoffzellen – Experimentelle Unter- suchungen, Modellierung und numerische Simulation

Vom Fachbereich Maschinenbau an der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte DISSERTATION

vorgelegt von Dipl.-Ing./Studienrat Helmut Löhn, geboren in Löhnberg

Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Manfred J. Hampe
Mitberichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Reiner Anderl


Tag der Einreichung : 23. August 2010
Tag der mündlichen Prüfung : 03. November 2010

Darmstadt 2010
D17



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT





„One cannot change only one parameter in a fuel cell, change of one parameter causes a change in at least two other parameters, and at least one of them has an opposite effect of the one expected to be seen.“

Frano Barbir

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als externer wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Projektstudie „Leistungsvergleich von Nieder- und Hochtemperatur-Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen“ am Fachgebiet Thermische Verfahrenstechnik (FG-TVT) der Technischen Universität (TU) Darmstadt in der Zeit von März 2005 bis August 2010.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Manfred J. Hampe danke ich für das mir entgegengebrachte Vertrauen, seine Unterstützung und die Möglichkeit zum selbständigen, eigenverantwortlichen Arbeiten, das nicht ohne die Bereitstellung erheblicher finanzieller Mittel für die Anschaffung und die Installation des Brennstoffzellen-Prüfstands möglich gewesen wäre. Im Rahmen dieser umfangreichen Installationsarbeiten möchte ich mich besonders bei Herrn Bruno Grimm als zuständigem Mitarbeiter des Dezernats Bau- und Instandhaltung der TU Darmstadt und den Werkstattmitarbeitern am FG-TVT, Herrn Axel Rodenhäuser und Herrn Dieter Meier für ihre geleistete Arbeit bedanken. Ferner möchte ich mich bei Herrn Bode als Vorstandsmitglied und Herrn Axel Herlt als zuständigem Projektingenieur der Fa. FuelCon und Herrn Marc Jantos von der Fa. BASF Fuel Cells (vormals PEMEAS) für ihre Unterstützung bei der Inbetriebnahme und der Kalibrierung des Brennstoffzellen-Prüfstands bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Kerim Bouras, Herrn Sebastian Lang, Herrn Klaus Sandel und Herrn Timur Kazdal, die mit ihren Studien- und Diplomarbeiten am FG-TVT wesentlich zum Gelingen dieser Promotionsarbeit beigetragen haben. An der TU Darmstadt möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Reiner Anderl, Herrn Orkun Yaman und Frau Diana Völz vom Fachgebiet Datenverarbeitung in der Konstruktion für die kooperative Zusammenarbeit in der Projektstudie „Virtuelle Brennstoffzelle“ bedanken. Weiterhin möchte ich mich auch bei Frau Prof. Dr. Christina Roth vom Fachgebiet Materialwissenschaft an der TU Darmstadt für Ihre Unterstützung durch die labortechnische Analyse von Membran-Elektrodeneinheiten und die kompetente Beratung bedanken. Mein weiterer Dank gilt Herrn Dr. Carsten Henschel und Frau Dr. Isabel Kundler von der Fa. BASF Fuel Cells für die Belieferung mit den erforderlichen Nieder- und Hochtemperatur-Polymerelektrolytmembran-Elektrodeneinheiten für die experimentellen Untersuchungen an der Einzel-Brennstoffzelle und Herrn Dr. Andreas Huth, Herrn Thorsten Knappe und den anderen Mitarbeitern der Konzernforschung Brennstoffzelle der Volkswagen AG für die Bereitstellung der Prüfmuster für die experimentellen Untersuchungen an Hochtemperatur-Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen-Stapeln. Für den hervorragenden Support der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Brennstoffzellen-Simulationsrechnungen möchte ich mich an dieser Stelle auch bei den Mitarbeitern der Fa. COMSOL GmbH bedanken. Stellvertretend möchte ich hier Herrn Dr. Bernhard

Fluche, Frau Dr. Sonja Weinbrecht, Herrn Dr. Ed Fontes und die anderen Support-Mitarbeiter in Stockholm nennen, die für Fragen und Probleme bei meinen Berechnungen immer ein kompetenter Ansprechpartner waren. In diesem Zusammenhang möchte ich auch die European COMSOL-Conference 2008 in Hannover erwähnen, die mir zahlreiche Anregungen und Hilfen für die Erstellung meines Brennstoffzellen-Simulationsmodells gegeben hat. Für die kompetente Beratung und den sehr konstruktiven Informationsaustausch im Rahmen meiner Brennstoffzellen-Simulationsrechnungen möchte ich mich ebenfalls bei Herrn Christian Siegel vom Zentrum für Brennstoffzellentechnik (ZBT) in Duisburg bedanken.

Als nationales und internationales Kompetenzzentrum für die Brennstoffzellen-Technologie möchte ich an dieser Stelle das Weiterbildungszentrum Brennstoffzelle Ulm (WBZU) und das Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung (ZSW) in Ulm erwähnen, die mir in Weiterbildungs- und Seminarveranstaltungen wichtige Hilfen für meine Arbeit gegeben haben. Stellvertretend möchte ich hier Herrn Prof. Dr. Jürgen Garche, Herrn Dr. Alexander Kabza, Herrn Dr. Werner Lehnert, Herrn Dr. Christoph Hartnig und Herrn Dr. Ludwig Jörissen nennen. Eine weitere wesentliche Hilfe für meine Arbeit war die Wasserstoff- und Brennstoffzellen-Initiative Hessen, die mir in den Brennstoffzellenforum-Veranstaltungen wichtige Informationen und Impulse für meine Arbeit gegeben hat; persönlich möchte ich mich an dieser Stelle bei Herrn Alfred J. Stein und Frau Prof. Dr. Birgit Scheppat bedanken.

Da ich diese Arbeit neben meiner hauptberuflichen Tätigkeit als Studienrat an der Werner von Siemens-Schule in Wetzlar und an der Wilhelm-Knapp-Schule in Weilburg angefertigt habe, möchte ich mich auch an dieser Stelle bei meinem direkten Dienstvorgesetzten, Herrn Studiendirektor Gerhard Ihle, bedanken, der mich in meiner Promotionsarbeit immer unterstützt hat und ohne dessen Hilfe meine Arbeit auch nicht möglich gewesen wäre. Mein Dank gilt an dieser Stelle auch allen Kollegen und Schülern beider Schulen, die mir bei dieser Arbeit geholfen haben; deren namentliche Aufzählung würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Zuletzt gilt mein besonderer Dank den Mitarbeitern des FG-TVT, Herrn Sebastian Lang, Herrn Kurt Fröhlich, Herrn Benjamin Häfner, Herrn Holger Meier, Herrn Stephan Mohsler, Frau Heidi Susan, Frau Sylvia-Mohr-Bimmel und Frau Bozena Eberdinger, die mich in meiner Arbeit immer durch ihre freundliche, herzliche und hilfsbereite Art unterstützt haben.

Helmut Löhn

Darmstadt, im August 2010

Inhaltsverzeichnis

Formelzeichenverzeichnis	IX
Abstract	XVII
Zusammenfassung	XXIII
1 Einleitung	1
1.1 Problemstellung	1
1.2 Ziel der Arbeit	2
2 Wasserstoff und Brennstoffzellen - Energieversorgung der Zukunft	5
2.1 Zukunftsvision Wasserstoff und Brennstoffzellen	5
2.2 Förderprogramme für Wasserstoff und Brennstoffzellen	8
2.3 Aktueller Stand der Wasserstoff- und Brennstoffzellen-Technologie	10
3 Grundlegendes Funktionsprinzip und Aufbau der PEM-Brennstoffzelle	13
3.1 Grundlegendes Funktionsprinzip der PEM-Brennstoffzelle	14
3.2 Aufbau und funktionale Einheiten einer PEM-Einzel-Brennstoffzelle	16
3.2.1 Polymerelektrolytmembran.	18
3.2.2 Katalytische Schicht	19
3.2.3 Gasdiffusionsschicht	20
3.2.4 Gasverteiler	20
3.2.5 Membran-Elektroden-Einheit (MEA)	21
3.2.6 Kontakt- und Endplatten	22
3.3 Aufbau eines PEM-Brennstoffzellen-Stapels	23
3.4 Brennstoffzellentypen	24
4 Thermodynamik und Reaktionskinetik der PEM-Brennstoffzelle	27
4.1 Thermodynamische und chemische Grundlagen	27
4.1.1 Theoretische reversible und thermoneutrale Zellspannung	30
4.1.2 Temperaturabhängigkeit der idealen reversiblen Zellspannung	33

4.1.3	Druck- und Konzentrationsabhängigkeit der reversiblen Zellspannung – Nernst-Gleichung	34
4.1.4	Elektrochemischer Potenzialausgleich	39
4.1.5	Brennstoffzellen-Wirkungsgrad	40
4.2	Reaktionskinetik der PEM-Einzel-Brennstoffzelle	42
4.2.1	Reaktionsrate und Austauschstromdichte	43
4.2.2	Galvani-Gleichgewichtspotenzial und Butler-Volmer-Gleichung	48
4.2.3	Möglichkeiten zur Verbesserung der Reaktionskinetik	54
4.2.4	Kinetik der Wasserstoff-Oxidations- und der Sauerstoff-Reduktions-Reaktion	56
4.2.5	Spannungsverluste - Polarisationskurve	57
5	Polymerelektrolytmembranen in Brennstoffzellen	67
5.1	Grundsätzliche Anforderungen für den Betrieb in Brennstoffzellen	67
5.2	Ionische Leitung in Polymerelektrolytmembranen.	68
5.3	Polymerelektrolyt-Klassifikation	68
5.4	Struktureller Aufbau und Protonentransport in Nafion®-Membranen	70
5.5	Struktureller Aufbau und Protonentransport in PBI/Phosphorsäure-Membranen . .	77
5.6	Verfahren zur Herstellung bzw. Präparation von PBI/Phosphorsäure-Membranen.	84
6	Experimentelle Untersuchungen	89
6.1	Brennstoffzellen-Prüfstand	92
6.1.1	Prüfstands-Bedienfunktionen	95
6.2	MEA-Einfahrprozeduren bei der Einzelzelle	98
6.3	Bestimmung der Polarisationskurven und Reproduzierbarkeit der Messwerte . .	98
6.4	Ergebnisse der Einzelzellen-Leistungsmessungen	100
6.4.1	Einfluss der Temperatur auf die Brennstoffzellen-Leistung	100
6.4.2	Einfluss des Druckes auf die Brennstoffzellen-Leistung	103
6.4.3	Einfluss der Befeuchtung auf die Brennstoffzellen-Leistung	106
6.4.4	Einfluss der Stöchiometrie auf die Brennstoffzellen-Leistung	110
6.4.5	Einfluss von zyklischen An- und Abfahrvorgängen auf die Zell-Leistung . .	114
6.4.6	Leistungsvergleich von PBI-HT- und Nafion®-NT-MEA	118
6.5	Ergebnisse der HT-PEM-Stack-Leistungsmessungen	119
6.5.1	Einfluss der Temperatur auf die Stack-Leistung	120

6.5.2	Einfluss des Druckes auf die Stack-Leistung	121
6.5.3	Einfluss der Anoden-Stöchiometrie auf die Stack-Leistung	123
6.5.4	Bestimmung von stationären Betriebspunkten	124
7	Modellierung und numerische Simulation einer HT-PEM-Einzelzelle	129
7.1	Modell-Geometrie und Berechnungsgebiet	132
7.2	Modell-Annahmen	136
7.3	Allgemeine Bilanzgleichungen	136
7.3.1	Massenerhaltung	139
7.3.2	Spezies- bzw. Komponenten-Erhaltung	139
7.3.3	Impulserhaltung	140
7.3.4	Energieerhaltung	140
7.4	Beherrschende Modell-Gleichungen	141
7.5	Quell-Terme	157
7.6	Gebietseigenschaften und Anfangsbedingungen	162
7.7	Randbedingungen	165
7.8	Konstitutive Beziehungen und nominale Stoffeigenschaften	169
7.9	Netz- bzw. Gittergenerierung	174
7.10	Numerischer Lösungsalgorithmus und Konvergenz	176
7.11	Simulationsergebnisse und Diskussion	179
7.11.1	Geschwindigkeitsfelder und Spezies-Flüsse	179
7.11.2	Spezies-Massenanteile und –Konzentrationen	182
7.11.3	Potenziale und Stromdichten	186
7.11.4	Druckverteilung	189
7.11.5	Temperaturverteilung	190
7.11.6	Validierung – Vergleich Simulation und Experiment	192
A	Anhang	203
A.1	Polynomansätze zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit von Prozess- und Stoffgrößen	203
A.1.1	Standardbildungsenthalpie und –entropie der Gesamt-Brennstoffzellenreaktion	203
A.1.2	Dynamische Fluid-Viskosität, spezifische Wärmekapazität und thermische Leitfähigkeit	204
A.1.3	Sättigungsdampfdruck von Wasser	205

A.2	Kriterien zur Beurteilung der Gasströmung im Anoden- und Kathoden-Gaskanal .	205
A.3	Mathematische Definitionen und Erläuterungen	208
A.3.1	Mathematische Definitionen und Sätze	208
A.3.2	Partielle Differentialgleichungen	209
A.3.3	Erläuterungen zur Finite-Elemente Methode (FEM)	210
 Tabellenverzeichnis		 213
 Abbildungsverzeichnis		 215
 Literaturverzeichnis		 223

Formelzeichenverzeichnis

Lateinische Symbole

Symbol	SI-Einheit	Bedeutung
A	[m ²]	Fläche, Oberfläche
a _i	[-]	Aktivität der Spezies i
a	[m ⁻¹]	spezifische effektive Oberfläche
c _i	[mol/m ³]	Volumen-Konzentration der Spezies i
c _i [*]	[mol/m ²]	Oberflächen-Konzentration der Spezies i
c _p	[J kg ⁻¹ K ⁻¹]	Spezifische Wärmekapazität
\bar{c}	[m/s]	Mittlere Geschwindigkeit der Gasmoleküle
D	[m ² /s]	Diffusionskoeffizient
D ^T	[m ² /s]	Thermischer Diffusionskoeffizient
\tilde{D}_{ij}	[m ² /s]	Symmetrischer Diffusionskoeffizient
D _{ij}	[m ² /s]	Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizient
E	[V]	Spannung bzw. Potenzial
\vec{E}	[V/m]	Elektrischer Feldstärke-Vektor
E _a	[kJ/mol]	Aktivierungs-Energie
E _{rev}	[V]	Reversible Zellspannung
E _{rev} ⁰	[V]	Reversible Zellspannung unter Standardbedingungen
E _{th}	[V]	Thermoneutrale oder enthalpische Zellspannung
e	[C]	Elementarladungszahl
F	[96485 As/mol]	Faraday-Konstante
F	[N]	Kraft
G	[J]	Gibbsche oder Freie Enthalpie
g	[J/mol]	molare Gibbsche oder Freie Enthalpie
ΔG [#]	[J, J/mol]	Aktivierungsenergie-Barriere
H	[J, J/mol]	Enthalpie, molare Enthalpie
H	[J/kg]	Heizwert
h	[J/mol]	molare Enthalpie
h _p	[6.63·10 ⁻³⁴ J/s]	Planck-Konstante
I, i	[A]	Stromstärke

I		Identitäts- oder Einheits-Diagonal-Matrix
J		Fluss einer spezifischen Größe
J_i, j_i		Massen- oder Diffusionsfluss der Komponente i
j	[A/m ²]	Flächenbezogene Stromdichte
j_0	[A/m ²]	Flächenbezogene Austauschstromdichte
j_0^{ref}	[A/m ²]	Flächenbezogene Referenz-Austauschstromdichte unter Standardbedingungen
j_v	[A/m ³]	Lokale volumetrische Stromdichte bzw. Reaktionsrate
k	[Hz, s ⁻¹]	Reaktionsraten-Koeffizient
\vec{k}		Feldkraftvektor bzw. Impuls-Quellterm
k_B	[1.38·10 ⁻²³ J/K]	Boltzmann-Konstante
l	[m]	Dicke, Schichtdicke
L_k	[kg/m ²]	Katalysator-Beladung
m	[kg]	Masse
M_i	[kg/mol]	Molmasse der Spezies i
N_i	[mol/s]	Stoffmengenstrom der Spezies i
n	[-]	Anzahl der transferierten Elektronen
n	[kg/m ³ s]	Lokale Verbrauchs- bzw. Erzeugungsrate
\vec{n}	[-]	Normalen-Vektor
n_g	[-]	Anzahl der Mole des Gases
P, p	[bar, Pa]	Druck
p^0	[1 bar]	Druck unter Standardbedingungen
P_i, p_i	[bar, Pa]	Partialdruck der Spezies i
p_{ki}	[bar, Pa]	Kritischer Druck der Spezies i
Q	[J, J/mol]	Wärme
Q	[C]	Ladung
q	[W/m ²]	Wärmestromdichte
R	[8.314 J mol ⁻¹ K ⁻¹]	Allgemeine Gaskonstante
R	[Ω]	Ohmscher Widerstand
R_i	[mol/s]	Produktionsrate der Komponente i
r_B	[mol/s]	Brennstoff-Durchsatzrate
S	[J/K]	Entropie
S	[-]	Stöchiometrie

S_Φ		Quellterm - allgemein
S_W	[W/m ³]	Wärme-Quellterm
s	[J/mol·K]	molare Entropie
T	[K, °C]	Temperatur
T^0	[298.15 K, 25 °C]	Temperatur unter Standardbedingungen
T_{ki}	[K]	Kritische Temperatur der Komponente i
t	[s]	Zeit
U	[J, J/mol]	Innere Energie
u	[m/s]	Geschwindigkeit
u	[m/s]	Strömungsgeschwindigkeit in x-Richtung
V	[m ³ , l]	Volumen
V	[V]	Spannungsdifferenz bzw. Spannungsverluste
V	[m ³]	Differentielles Volumenelement
v	[mol/m ² · s]	Reaktionsrate pro Einheitsfläche
v	[m/s]	Strömungsgeschwindigkeit in y-Richtung
v_i	[m ³]	Volumenanteil der Spezies i
w	[-]	Massenanteil
W	[J, J/mol]	Arbeit
W_{Akt}	[-]	Aktivierungs-Wahrscheinlichkeit
x_i	[-]	Molanteil der Spezies i
X	[-]	Säure-Zusatzgrad – Anzahl Mole Phosphorsäure pro PBI-Wiederholungseinheit

Griechische Symbole

α	[-]	Ladungsübertragungs-Koeffizient
γ	[-]	Druckkoeffizient
Δ	[-]	Differenz bzw. Änderung einer Zustandsgröße
δ	[m]	Elektroden-Dicke
ε	[-]	Porosität
ε	[-]	Volumenanteil
η	[-]	Wirkungsgrad
η	[kg·m/s]	Viskosität
η_A	[V]	Aktivierungs-Überspannung

κ	[m ²]	Permeabilität
λ	[-]	Wassergehalt
λ_{th}	[W m ⁻¹ K ⁻¹]	Thermische Leitfähigkeit
λ_{w}	[m]	Mittlere freie Weglänge
μ_i	[J, J/mol]	Chemisches Potenzial der Spezies i
μ_i^0	[J, J/mol]	Chemisches Potenzial der Spezies i unter Standardbedingungen
μ_i^*	[J, J/mol]	Elektrochemisches Potenzial der Spezies i
ν	[-]	Stöchiometrischer Koeffizient
ν_i	[m ³]	Molares Diffusionsvolumen der Spezies i
ρ	[kg/m ³]	Dichte
τ	[N/m ²]	Schubspannung
σ	[S/m, ($\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)]	Elektrische Leitfähigkeit
σ^{eff}	[S/m, ($\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)]	Effektive elektrische Leitfähigkeit
u	[mol cm ⁻² s ⁻¹]	Reaktions-Rate pro Einheitsfläche
φ_i	[V]	Von der Spezies i erfahrenes elektrisches Potenzial
$\Delta\varphi_{\text{e-}}$	[V]	Elektrochemische Elektronen-Potenzialdifferenz
ψ	[-]	Korrekturfaktor zur Bestimmung der Gemisch Viskosität
ω_i	[-]	Massenbruch der Komponente i
Φ	[V]	Potenzial
Φ		spezifische Eigenschaft bzw. abhängige Variable

Abkürzungen und Indizes

0	Bezeichnung des Standard- oder Referenzzustands
A _a	Aktivierung
A _a	Anode
An	Anode
abs	absoluter Druck
AFC	Alkaline Fuel Cell
AG	Aktiengesellschaft
Akt	Aktivierung
APU	Auxiliary Power Unit
BZ	Brennstoffzelle

CAD	Computer Aided Design
CEM	Chemical Engineering Module
CO	Kohlenmonoxid
CO ₂	Kohlendioxid
CV	cyclic voltametry – zyklische Voltametrie
D	Dampf
D	Durchtritt
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell – Direkt-Methanol-Brennstoffzelle
DMU	Digital Mock UP – Virtuelle Produktentwicklung
D-M	Darcy-Anwendungsmodus
E	Edukt
e	Elektron
eff	effektiv
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
ext	extern
F	fest
FDM	Finite Differenzen Methode
FEM	Finite Elemente Methode
FG-TVT	Fachgebiet Thermische Verfahrenstechnik
fl	flüssig
FS	full scale - Meßbereichsendwert
FVM	Finite Volumen Methode
g	gasförmig
G	Gaskanal
GDL	Gas Diffusion Layer
geb	gebildet
Gl	Gleichgewicht
h	Enthalpie
h	heat (Wärme)
H ⁺	Proton
H ₂	molekularer Wasserstoff
H ₂ BZ	Wasserstoff- und Brennstoffzellen-Initiative Hessen
H ₂ O	Wasser
H ₃ PO ₄	Phosphorsäure

Hin	Hin-Reaktion
HT	Hochtemperatur
i	Komponente bzw. Spezies
IPPC	Intergovernmental Panel on Climate Change
k	kritisch
K,k	katalytische Schicht
K,k	Kathode
Ka	Kathode
KD-M	Konvektions- und Diffusions-Anwendungsmodus
Kons	konsumiert
Konz	Konzentration
KV	Kontrollvolumen
KWL-M	Konvektions- und Wärmeleitungs-Anwendungsmodus
L	limitierend
LMG-M	Leitfähige Medien Gleichstrom - Anwendungsmodus
M	Membran
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell – Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle
MEA	Membrane Electrode Assembly - Membran-Elektroden-Einheit
Misch	Mischpotenzial
MSDK-M	Maxwell Stefan Diffusion und Konvektions-Anwendungsmodus
n	Normalenrichtung
NFpV	Netto-Fluss pro Volumeneinheit
NIP	Nationales Innovationsprogramm Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie
NS-M	Navier Stokes - Anwendungsmodus
NT	Niedertemperatur
N ₂	molekularer Stickstoff
O	oben, oberer
ohm	Ohmsche
Ox	oxidierten Zustand
O ₂	Sauerstoff
p	Druck
p	Produkt
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell – Phosphorsäure-Brennstoffzelle

PBI	Polybenzimidazol
PEK	Polyetherketone
PEM	Polymerelektrolytmembran
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell – Protonenaustauscher- membran-Brennstoffzelle
PFSS	Perfluorsulfonsäure
PI	Polyimide
PML	Punkt maximaler Leistung
PPA	polyphosphonic acid – polyphosphorische Säure
ppm	pars per million
PS	Phosphorsäure
PSF	Polysulfone
Pt	Platin
PTFE	Polytetrafluorethylen - Teflon
Red	reduzierter Zustand
R	Reaktion
Reak	Reaktion
ref	Referenzzustand
rev	reversibel
rF	relative Feuchte
Rück	Rück-Reaktion
Sätt	Sättigung
SiO ₂	Siliziumoxid
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
SO ₃ ⁻	Festladungsion
SPEK	sulfonierte Poyetherketone
SRR	Sauerstoffreduktions-Reaktion
T	Temperatur
th	thermisch
th	thermoneutral
th	thermodynamisch
TiO ₂	Titanoxid
TU	Technische Universität
U	unten, unterer

V	Volumen
Verlust	Verluststromdichte
VW	Volkswagen
W	Wärme
WBZU	Weiterbildungszentrum Brennstoffzelle Ulm
WOR	Wasserstoffoxidaions-Reaktion
ZBT	Zentrum für Brennstoffzellentechnik Duisburg
Zelle, z	Brennstoffzelle
zu	zugeführt
ZSW	Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Ulm
0	Standardzustand
+, -	positiv, negativ
+, -	anionisch, kationisch

Abstract

The performance behaviour of polymer-electrolyte-membrane fuel cells (PEMFC) is crucially influenced by the structural construction and the ionic charge transport of the electrolyte respectively the membrane. In PEMFCs mainly “conventional” low temperature (LT)-membranes on the basis of Nafion[®] at operating temperatures¹ below 100 °C and high temperature (HT)-membranes on the basis of polybenzimidazole (PBI)/phosphoric acid (H₃PO₄) at operating temperatures above 100 °C are used. The structural construction of PBI/H₃PO₄ - membranes in combination with the elevated operating temperature makes a strongly simplified operating mode possible. In contrast to Nafion[®]-membranes there are no installations for hydrogen humidification needed, the operation with hydrogen rich gases respectively reformat gas with CO-pollutions up to 2 % is facilitated and the heating management is improved significantly because of the elevated operating temperature. However, the slightly reduced performance density in comparison to Nafion[®]-membranes and the danger of washing out of the phosphoric acid at the cathode of PBI/ H₃PO₄ –membranes has to be taken into account.

Both membrane-types are central components in the further development and the preparation of the hydrogen and fuel cell technology for the commercial application in Germany and in Europe. Therefore energy-supply and –requirement concepts, designed by the European Commission and other European and German support programs for the hydrogen- and fuel cell - technology are introduced in the second chapter of this thesis, which contains the PEMFC-technology on the basis of LT- and HT-PEMFCs as a central development part. A short overview about the current development state of the hydrogen and the fuel cell technology completes this chapter.

In the third part of this thesis the principal construction and the functional units of a single PEMFC and a PEMFC-stack are described. This knowledge is necessary for the understanding and the interpretation of the results, which were obtained in the experimental investigations with the single PEMFC and the PEMFC-stack within the framework of this thesis. The last part of this chapter gives an overview about the different fuel cell types, from which the classification of the LT- and the HT-PEMFC among the other fuel cell types gets obvious.

¹ indication of operating temperature under atmospheric pressure conditions.

The fourth section of this thesis comprises the thermodynamic and the reaction kinetic fundamentals of the PEMFC, which are necessary for a basic understanding of the modelling and numerical simulation of a single HT-PEMFC in chapter seven of this thesis. These basic correlations, especially the charge- and mass-transport processes within a fuel cell are very complex. As this thesis has a focus on explaining these complex interactions in an understandable way, this chapter occupies a relative large space.

Apart from the fundamental operating requirements the fifth chapter of this thesis describes the structural construction and the proton transport in Nafion® - and PBI/H₃PO₄ - membranes. The detailed description of the different charge transport mechanisms of both membrane types has thereby a particular focus. A basic understanding of these mechanisms is necessary to judge the different performance behaviour of both membrane types in the right way.

The experimental examinations within the framework of this thesis were carried out at an industrial fuel cell test device with the type-specification *FuelCon Evaluator*® C 100 and they are divided in two series of experiments. In the first experimental row the performance density characteristic of commercially available Nafion® - LT - (E-TEK-Series 12 W) and PBI/H₃PO₄ - HT - (Celtec P 1000) membrane-electrode-assemblies (MEA) in dependence of cell temperature (LT-MEA: 50 - 80 °C, HT-MEA: 120 - 190 °C), cathode- and anode-pressure (1 - 3 bar² for both MEA-types), cathode- and anode-stoichiometry (LT-MEA: 1 - 4; HT-MEA: 1 - 6) and relative humidity (only LT-MEA: 0 - 130 %) were investigated with a single cell. Because both MEA-types have the same active cell area (45.16 cm²) und the flow field for the gas distribution of the test cell can be used universally, the performance tests with both MEA-types could be carried out with the same single test cell. The results of these performance tests can be summarized as follows:

- While the optimal operation temperature of the LT-MEA lies between 60 and 70 °C, the best performance values with the HT-MEA can be gained in the temperature range from 150 to 180 °C; above 180 °C the performance of the HT-MEA can be improved only insignificantly.
- A raise of pressure produces with both membrane types a significant performance increase. With a pressure raise from 1 to 3 bar the maximum performance density of both MEA-types can be improved by more than 50 %. A pressure increase on the cathode side leads to a clearly bigger performance growth than a pressure increase on the anode side of the cell.

² indication as absolute pressure.

- A raise of the stoichiometric rate on the cathode side S_k from 1 to 4 produces with both membrane types a performance increase up to 20 percent. An increase of the stoichiometric rate on the anode side has nearly no influence on the cell performance.
- The influence of the degree of humidity on the cell performance was of course examined only with the LT-MEA. A relative humidity of 100 % in the anode – and also in the cathode gas was proved to be the optimal degree of humidity.
- The influence of cyclic turn on - and turn off - processes on the cell performance was examined only with the HT-MEA in order to simulate operating conditions, in which the gaseous process water is condensing out at the cathode side, what can cause washing out of the phosphorus acid. These change cycles were carried out in the temperature range from 40 - 160 °C in dependence of a temperature cyclic test program of the fuel cell research centre of Volkswagen (VW). The temperature change cycles with the HT-MEA lead to irreversible voltage losses, increasing with raising current density. After 100 temperature cycles and a current density of 0.8 A/cm², the irreversible voltage losses are approximately about 5.2 %.
- When comparing the power density directly under comparable operating conditions – except the elevated temperature and the deactivated humidification at the HT-MEA – with both MEA-types nearly the same power densities can be reached. At a current density of 0.7 A/cm² power densities of 0.3 - 0.45 W/cm² can be reached.
- Since there is no liquid process water in the HT-MEA present, the operating of the HT-MEA is not subjected to mass limitation respectively concentration losses, which occur in the NT-MEA at high current densities. Therefore the HT-MEA can be operated in a larger range with higher current densities as the NT-MEA. While there is no water management necessary, experimental handling of the HT-MEA is essentially more simplified.

In the second series of experiments performance tests were carried out with a HT-PEMFC-stack, developed in the fuel cell research centre of VW with 16 cells, an active cell area of 90 cm² per cell and a performance of approximately 1 kW. This VW-HT-PEMFC-stack is equipped with a special gasdiffusion-electrode construction, which should avoid the washing out of the phosphoric acid in the PBI/H₃PO₄-HT-MEA at deep temperatures.

In these tests the influence of cell temperature (135 - 175 °C), pressure (symmetrically 1 – 2.5 bar) and anode stoichiometry (1 - 1.4) on performance behaviour of the stack were examined. In an additional experimental row different working points of the stack were determined, in which the generated waste heat of the stack itself is in balance with the to- and off-flowing heat streams. In these tests the operating temperature of the stack was held constantly without external heating at a symmetrical pressure of 2.5 bar. The results of these HT-PEMFC-stack tests can be summarized as follows:

- At symmetrical pressure of 2 bar and standard stoichiometry, $S_a = 1.2$ and $S_k = 2.0$, the power density can be increased up to 27 % due to a temperature elevation from 135 – 175 °C at a maximum current density of 1 A/cm².
- Due to a symmetrical increase of pressure from 1 to 2.5 bar a voltage gain of all together 1.28 V can be reached at a cell temperature of 165 °C, a current density of 0.5 A/cm² and standard stoichiometries. The voltage gain decreases thereby with raising pressure.
- An increase of anode stoichiometry from $S_a = 1.1$ up to 1.4 at constant standard cathode stoichiometry, a symmetrical pressure of 2.5 bar and a cell temperature of 165 °C doesn't have any influence on the performance of the HT-PEFC-stack.
- The determined stationary working- respectively operating-points at load currents of 30, 40 and 45 A show a linear dependence between cell temperature and stack performance. Due to the long holding time of several hours with high electrical load, the HT-PEMFC-stack was irreversibly damaged by a leaking defect in the integrated thermooil system, while trying to determine further working points. During these tests, that were carried out until the leaking defect occurred comprising various temperature cycle tests, no voltage losses respectively degradation appearances could be determined.

In the last part of this thesis a numerical 2D-simulation model for a single HT-PEMFC, that was used in the performance tests, was designed and this model facilitates an adequately exact numerical determination of the polarization - and the power density - curve in dependency of the most important operating parameters temperature, pressure and cathode stoichiometry. The finite element software COMSOL 3.5 was used for these numerical calculations. The simulation results could be validated by experimental test results. The calculated polarization curves deviate in average less than 10 % from the

experimental determined polarization curves under standard conditions (160 °C, 1 bar symmetrically, $S_a = 1.2$ and $S_k = 2.0$). The corresponding deviation of the power density curves is in maximum less than 5 %. The simulation model allows a good trend forecast by variation of the most important mass- and process-parameters. The simulation model is based on stationary operating conditions and makes furthermore the simplification, that all in the reaction participated species are gaseous and show ideal behaviour.

The results of the simulation calculations show, that the within this thesis constructed 2D-Simulation is appropriate to describe the physico-chemical processes for the calculator based development of a fuel cell in the framework of the interdisciplinary project "virtual fuel cell" at the TU Darmstadt. Potential for further developments in the framework of this project exist in the construction of a process model for a single fuel cell with Nafion[®]-based LT-MEA and for PEFC-stacks with both MEA-types. These further developments require of course the construction of a process model in a 3D-environment, in order to go back to a uniform geometry basis when bringing together the process- and the CAD/DMU³-model in a 3D-environment, because the geometrical data of the fuel cell respectively the fuel cell stack are usually present as 3D-CAD objects. However, with a numerical 3D-simulation the clearly elevated number of degrees of freedom and the complex mesh- respectively grid-generation has to be taken into account.

For stationary operating conditions the physico-chemical process equations of the 2D-model can be implemented up to the greatest possible extent in the 3D-Modell. For non stationary simulation calculations, the existing fuel cell test device first should be equipped with the necessary measuring technology (e. g. EIS⁴ or CV⁵) to run such dynamic experimental investigations, in order to validate the simulation results in an appropriate way.

³ CAD/DMU: Computer Aided Design/Digital Mock Up.

⁴ EIS: Electrochemical Impedance Spectroscopy.

⁵ CV: Cyclic Voltammetry.

Zusammenfassung

Das Leistungsverhalten von Polymerelektrolytmembran (PEM)-Brennstoffzellen wird maßgeblich durch den strukturellen Aufbau und dem daraus resultierenden ionischen Ladungstransport im Elektrolyt bzw. in der Membran beeinflusst. In PEM-Brennstoffzellen werden bevorzugt „konventionelle“ Niedertemperatur (NT)-Membranen auf Basis von Nafion® bei Betriebstemperaturen⁶ unter 100 °C und Hochtemperatur (HT)-Membranen auf Basis von Polybenzimidazol (PBI)/Phosphorsäure (H₃PO₄) bei Betriebstemperaturen über 100 °C eingesetzt. Der strukturelle Aufbau von PBI/H₃PO₄-Membranen und die damit verbundene erhöhte Betriebstemperatur ermöglichen eine stark vereinfachte Betriebsweise der Brennstoffzelle. Im Gegensatz zu Nafion®-Membranen werden u. a. keine Anlagenkomponenten mehr zur Befeuchtung des Wasserstoffs benötigt, der Betrieb mit wasserstoffreichen Gasen bzw. Reformatgas mit CO-Verunreinigungen bis zu 2 Vol.-% wird ermöglicht und das Wärmemanagement auf Grund der erhöhten Betriebstemperaturen wird signifikant verbessert. Allerdings ist die etwas geringere Leistungsdichte gegenüber Nafion®-Membranen und die Gefahr des kathodenseitigen Auswaschens der Phosphorsäure bei PBI/H₃PO₄-Membranen zu berücksichtigen.

Beide Membrantypen sind ein zentraler Bestandteil bei der Weiterentwicklung und der Vorbereitung der Wasserstoff- und Brennstoffzellen-Technologie für die kommerzielle Anwendung in Deutschland und in Europa. Deshalb werden im zweiten Kapitel dieser Arbeit die im Rahmen der Europäischen Kommission entworfenen Energieversorgungs- und Bedarfs-Konzepte und europäische und nationale Förderprogramme für die Wasserstoff- und Brennstoffzellen-Technologie vorgestellt, die die PEM-Brennstoffzellen-Technologie auf Basis von NT- und HT-PEM-Brennstoffzellen als zentralen Entwicklungsbestandteil enthalten. Eine kurze Übersicht über den aktuellen Stand der Wasserstoff- und Brennstoffzellen-Technologie schließt dieses Kapitel ab.

Im dritten Kapitel dieser Arbeit werden der prinzipielle Aufbau und die funktionalen Einheiten einer PEM-Einzel-Brennstoffzelle und eines -Brennstoffzellen-Stapels beschrieben. Diese Kenntnisse sind für das Verständnis und für die Interpretation der Ergebnisse, die im Rahmen dieser Arbeit bei den experimentellen Untersuchungen mit der Einzel-Brennstoffzelle und dem Brennstoffzellen-Stapel gewonnen wurden, erforderlich. Der letzte Teil dieses Kapitels gibt eine Übersicht über die verschiedenen Brennstoffzellentypen, aus der die Einordnung der NT- und HT-PEM-Brennstoffzelle innerhalb der unterschiedlichen Typen ersichtlich wird.

⁶ Angabe der Betriebstemperatur unter atmosphärischen Druckbedingungen.

Der vierte Abschnitt dieser Arbeit beinhaltet die thermodynamischen und die reaktionskinetischen Grundlagen der PEM-Brennstoffzelle, die insbesondere für ein grundlegendes Verständnis der Modellierung und der numerische Simulationsrechnung der HT-PEM-Einzelzelle in Kapitel 7 notwendig sind. Diese grundlegenden Zusammenhänge, insbesondere die in einer PEM-Brennstoffzelle ablaufenden Ladungs- und Stofftransportprozesse, sind sehr komplex. Da in dieser Arbeit besonderer Wert darauf gelegt wird, diese komplexen Zusammenhänge in verständlicher Weise zu erklären und herzuleiten, nimmt dieses Kapitel einen relativ großen Raum ein.

Das fünfte Kapitel in dieser Arbeit beschreibt neben den grundsätzlichen Betriebsanforderungen den strukturellen Aufbau und den Protonentransport von Nafion®- und PBI/H₃PO₄-Membranen. Ein besonderer Schwerpunkt liegt dabei auf der detaillierten Beschreibung der unterschiedlichen Ladungstransport-Mechanismen bei beiden Membrantypen. Ein grundlegendes Verständnis dieser Mechanismen ist erforderlich, um das unterschiedliche Leistungsverhalten beider Membrantypen beurteilen zu können.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten experimentellen Untersuchungen wurden an einem industriellen Brennstoffzellen-Prüfstand der Typ-Spezifikation *FuelCon Evaluator® C 100* durchgeführt und gliedern sich in zwei Versuchsreihen. In der ersten Versuchsreihe wurde die Leistungsdichte-Charakteristik von kommerziell erhältlichen Nafion®- NT- (E-TEK-Series 12 W) und PBI/H₃PO₄ - HT- (Celtec P 1000) Membran-Elektroden-Einheiten (MEA⁷) in Abhängigkeit von der Zelltemperatur (NT-MEA: 50 – 80 °C, HT-MEA: 120 – 190 °C), des Kathoden- und Anodendruckes (1 – 3 bar⁸ für beide MEA-Typen), der Kathoden- und Anoden-Stöchiometrie (NT-MEA: 1 - 4; HT-MEA: 1 - 6) und der relativen Feuchte (nur NT-MEA: 0 – 130 %) mit einer Einzelzelle untersucht. Auf Grund der gleichen aktiven MEA-Zellfläche (45.16 cm²) und der universell verwendbaren Gasverteilerstruktur konnten die Leistungsmessungen bei beiden Membrantypen mit derselben Einzelzelle durchgeführt werden. Die Ergebnisse dieser Leistungsmessungen können wie folgt zusammengefasst werden:

- Während bei der NT-MEA die optimale Betriebstemperatur zwischen 60 und 70 °C liegt, können bei der HT-MEA im Temperaturbereich von 150 – 180 °C die besten Leistungswerte erreicht werden; über 180 °C lässt sich die Leistung bei der HT-MEA nur noch geringfügig steigern.
- Eine Druckerhöhung bewirkt bei beiden Membrantypen eine deutliche Leistungssteigerung. Bei einer Druckerhöhung von 1 auf 3 bar kann die maximale Leistungsdichte bei beiden Membran-

⁷ MEA: engl.: Membran Electrode Assembly – Membran-Elektroden-Einheit.

⁸ Angabe als absoluter Druck.

- typen um mehr als 50 % gesteigert werden. Eine Druckerhöhung auf Kathodenseite führt dabei zu einem deutlich größeren Leistungszuwachs als eine Druckerhöhung auf Anodenseite.
- Eine Erhöhung der stöchiometrischen Rate auf der Kathodenseite S_k von 1 auf 4 bewirkt bei beiden Membrantypen eine Leistungssteigerung um bis zu 20 %. Eine Erhöhung der stöchiometrischen Rate auf Anodenseite S_a hat dagegen so gut wie keinen Einfluss auf die Zelleistung.
- Der Einfluss des Befeuchtungsgrades auf die Zelleistung wurde konsequenterweise nur bei der NT-MEA untersucht. Eine relative Feuchte von 100 % im Anoden- als auch im Kathodengas hat sich bei den hier durchgeführten Messungen als optimaler Befeuchtungsgrad erwiesen.
- Der Einfluss von zyklischen An- und Abfahrvorgängen auf die Zelleistung wurde nur bei der HT-MEA untersucht, um Betriebszustände zu simulieren, in denen das gasförmige Prozesswasser auf Kathodenseite auskondensiert, was zum Auswaschen der Phosphorsäure führen kann. Die Wechselzyklen wurden dabei im Temperaturbereich von 40 – 160 °C in Anlehnung an ein Temperatur-Zyklus-Prüfprogramm der Volkswagen (VW)-Brennstoffzellenforschung durchgeführt. Die Temperatur-Wechselzyklen führen bei der HT-MEA zu irreversiblen Spannungsverlusten, die mit steigender Stromdichte zunehmen. Nach 100 Temperaturzyklen und einer Stromdichte von 0.8 A/cm² beträgt der irreversible Spannungsverlust ca. 5.2 %.
- Im direkten Leistungsvergleich können unter vergleichbaren Betriebsbedingungen - mit Ausnahme der erhöhten Temperatur und der deaktivierten Befeuchtung bei der HT-MEA - bei beiden Membrantypen nahezu gleiche Leistungsdichten erreicht werden. Bei einer Stromdichte von 0.7 A/cm² werden Leistungsdichten von 0.3 – 0.45 W/cm² erreicht.
- Da bei der HT-MEA kein flüssiges Prozesswasser vorhanden ist, unterliegt der Betrieb der HT-MEA keiner Stofftransport-Limitierung bzw. keinen Konzentrationsverlusten, die bei der NT-MEA bei hohen Stromdichten auftreten. Die HT-MEA kann deshalb in einem größeren Bereich mit höheren Stromdichten als die NT-MEA betrieben werden. Durch das nicht erforderliche Wassermanagement ist die experimentelle Handhabung der HT-MEA damit wesentlich einfacher.

In der zweiten Versuchsreihe wurden Leistungsmessungen an einem in der Brennstoffzellenforschung von VW entwickelten HT-PEM-Brennstoffzellenstapel bzw. HT-PEM-Stack mit 16 Zellen, einer aktiven

Fläche von 90 cm² pro Zelle und einer Leistung von ca. 1 kW durchgeführt. Dieser VW-HT-PEM-Stack ist mit einer speziellen Gasdiffusionselektroden-Konstruktion ausgestattet, die das Auswaschen der in der PBI/H₃PO₄ - HT-MEA enthaltenen Phosphorsäure bei tiefen Temperaturen verhindern soll. In diesen Messungen wurde der Einfluss der Zelltemperatur (135 – 175 °C), des Druckes (symmetrisch 1 – 2.5 bar) und der Anoden-Stöchiometrie (1.1 – 1.4) auf das Leistungsverhalten untersucht. In einer zusätzlichen Messreihe wurden verschiedene stationäre Arbeitspunkte ermittelt, in denen sich die von der Brennstoffzelle generierte Abwärme mit den zu- und abfließenden Wärmeströmen im Gleichgewicht befindet. Dabei wurde die Betriebstemperatur des Stapels ohne externe Beheizung bei einem symmetrischen Druck von 2.5 bar auf einem konstanten Wert gehalten. Die Ergebnisse der HT-PEM-Stack-Leistungsmessungen können wie folgt zusammengefasst werden:

- Bei einer symmetrischen Druckbeaufschlagung von 2 bar und Standard-Stöchiometrien ($S_a = 1.2$ und $S_k = 2.0$) kann bei einer maximalen Stromdichte von 1 A/cm² durch eine Temperaturerhöhung von 135 auf 175 °C die Leistungsdichte des HT-PEM-Stacks um ca. 27 % erhöht werden.
- Durch eine symmetrische Erhöhung des Druckes von 1 auf 2.5 bar bei einer Zelltemperatur von 165 °C, einer Stromdichte von 0.5 A/cm² und Standard-Stöchiometrien kann ein Spannungsgewinn von insgesamt 1,28 V erreicht werden. Der Spannungsgewinn nimmt dabei mit steigendem Druck ab.
- Eine Erhöhung der Anoden-Stöchiometrie von $S_a = 1.1$ auf 1.4 bei konstanter Standard-Kathoden-Stöchiometrie, einem symmetrischen Druck von 2.5 bar und einer Zelltemperatur von 165 °C hat so gut wie keinen Einfluss auf die Leistung des HT-PEM-Stacks.
- Die bei Lastströmen von 30, 40 und 45 A ermittelten stationären Arbeits- bzw. Betriebspunkte lassen eine lineare Abhängigkeit zwischen Zelltemperatur und Stack-Leistung erkennen. Auf Grund der langen Haltezeiten von mehreren Stunden mit hoher elektrischer Belastung wurde der HT-PEM-Stack bei der Ermittlung eines weiteren Arbeitspunktes durch eine Undichtigkeit im integrierten Thermoöl-Kühlsystem irreversibel beschädigt. Bei den bis zum Auftreten der Undichtigkeit durchgeführten Leistungsmessungen, die verschiedene Temperaturwechsel-Zyklen beinhalteten, konnten keine irreversiblen Spannungsverluste bzw. Degradationserscheinungen festgestellt werden.

Das im letzten Teil dieser Arbeit erstellte numerische 2D-Simulationsmodell für die bei den Leistungsmessungen verwendeten HT-PEM-Einzelzelle ermöglicht eine hinreichend genaue rechnerische Bestimmung der Polarisations- und Leistungsdichte-Kennlinie in Abhängigkeit von den wichtigsten Betriebsparametern Temperatur, Druck und Kathoden-Stöchiometrie. Für diese numerischen Berechnungen wurde die Finite-Elemente-Software COMSOL 3.5 verwendet. Die Simulationsergebnisse konnten durch die experimentellen Versuchsergebnisse validiert werden. Die mittels der 2D-Simulation für Standardbedingungen (160 °C, 1 bar symmetrisch, $S_a = 1.2$ und $S_k = 2.0$) berechnete Polarisationskurve weicht im Mittel weniger als 10 % von der experimentell ermittelten Spannungs-Stromdichte-Kennlinie ab. Bei der Leistungsdichtekennlinie beträgt die maximale Abweichung weniger als 5 %. Mit Hilfe des Simulationsmodells ist bei einer Variation der wichtigsten Stoff- und Prozessparameter eine gute Trendvorhersage möglich. Das Simulationsmodell legt den stationären Betriebszustand zu Grunde und geht vereinfachend davon aus, dass alle an der Reaktion beteiligten Spezies im gasförmigen Zustand an den Reaktionen teilnehmen und ideales Verhalten zeigen.

Die Ergebnisse der Simulationsrechnungen zeigen, dass die in dieser Arbeit erstellte 2D-Simulation als Prozessmodell zur Beschreibung der physikalisch-chemischen Prozesse für die rechnerbasierte Entwicklung einer Brennstoffzelle im Rahmen des interdisziplinären Projektes „Virtuelle Brennstoffzelle“ an der TU Darmstadt geeignet ist. Potenzial für weitere Entwicklungsarbeiten im Rahmen dieses Projekts bestehen in der Erstellung eines Prozessmodells für Einzelzellen mit Nafion®-basierter NT-MEA und für Brennstoffzellen-Stapel mit beiden MEA-Typen. Diese Weiterentwicklung erfordert natürlich auch die Erstellung eines Prozessmodells in einer 3D-Umgebung, um bei der Zusammenführung von Prozess- und CAD/DMU⁹-Modell auf eine einheitliche Geometriebasis zurückgreifen zu können, da die geometrischen Daten der Brennstoffzelle bzw. des Brennstoffzellen-Stapels üblicherweise als 3D-CAD-Objekte vorliegen. Allerdings sind bei einer numerischen 3D-Simulation die mit der deutlich erhöhten Anzahl von Freiheitsgraden und der komplexen Netz- bzw. Gittergenerierung verbundenen Konvergenzprobleme zu berücksichtigen. Für den stationären Betriebszustand können die physikalisch-chemischen Prozessgleichungen des 2D-Modells weitgehend in das 3D-Modell implementiert werden. Für instationäre Simulationsrechnungen sollte der vorhandene Brennstoffzellen-Prüfstand jedoch erst mit der erforderlichen Messtechnik zur Durchführung dynamischer Untersuchungen (z. B. EIS¹⁰ und CV¹¹) nachgerüstet werden, um die Simulationsergebnisse in geeigneter Weise zu validieren.

⁹ CAD/DMU: engl.: Computer Aided Design/Digital Mock Up.

¹⁰ EIS: engl.: Electrochemical Impedance Spectroscopy - Elektrochemische Impedanz-Spektroskopie.

¹¹ CV: engl.: Cyclic Voltammetry – zyklische Voltametrie.

1 Einleitung

1.1 Problemstellung

Bei der Entwicklung neuer Energiesysteme, die sowohl den ökonomischen als auch den ökologischen Anforderungen an eine sichere und umweltschonende Energieversorgung gerecht werden müssen, kommt der Brennstoffzelle eine zentrale Bedeutung zu. Innerhalb dieser Energiesysteme ist die Brennstoffzelle als Energiewandler zur direkten Erzeugung von Elektrizität aus der im Brennstoff gebundenen chemischen Energie eine zentrale Anlagenkomponente. In derartigen Energieversorgungsanlagen für mobile, portable und stationäre Anwendungen werden bevorzugt Brennstoffzellen bis zu einer Betriebstemperatur von 200 °C eingesetzt. In diesem Temperaturbereich bietet die PEM-Brennstoffzelle im Vergleich zur alkalischen Brennstoffzelle, der Direktmethanol- oder der Phosphorsäure-Brennstoffzelle den wesentlichen Vorteil einer sehr hohen Leistungsdichte in Kombination mit einem schnellen Ansprechverhalten unter dynamischen Betriebsbedingungen. PEM-Brennstoffzellen mit NT-Membranen auf Basis von Nafion[®], die bei Temperaturen von 70 – 80 °C betrieben werden, haben jedoch einige gravierende Nachteile, wie eine unzulässig hohe Degradationsrate mit zunehmender Lebensdauer, ein durch die ständige Befeuchtung der Membran bedingtes komplexes Wassermanagement und eine starke Empfindlichkeit gegenüber Katalysatorgiften wie Kohlenmonoxid (CO), die eine aufwändige Gasfeinreinigung erforderlich machen. Diese Probleme stellt die Brennstoffzellenforschung vor große Herausforderungen.

Ein viel versprechender Lösungsansatz zur Umgehung dieser Probleme stellt die Entwicklung von HT-Membranen auf Basis von Polybenzimidazol (PBI)/ Phosphorsäure (H_3PO_4) dar, die im Temperaturbereich von 120 – 200 °C arbeiten. Aufgrund der erhöhten Betriebstemperatur ist bei PBI/ H_3PO_4 -Membranen keine Gasbefeuchtung mehr erforderlich und die CO-Toleranz ist wesentlich höher (ca. 2 Vol. % CO bei 160 °C). Dadurch wird die CO-Feinreinigung überflüssig und das Wassermanagement wird ebenfalls stark vereinfacht. Dies ermöglicht eine wesentliche Reduzierung der Komplexität und damit der Kosten einer Brennstoffzellen-Anlage. Weiterhin wird durch die erhöhte Differenz der Betriebs- zur Umgebungstemperatur das Wärmemanagement ebenfalls vereinfacht; so ist z. B. die Möglichkeit der Nutzwärmeauskopplung bei stationären Brennstoffzellen-Blockheizkraftwerk-Anlagen auf einem höheren Temperaturniveau möglich [Heinzel+06].

Unter der Rubrik Technology-Review/Verkehr/Auto veröffentlichte der Heise-Zeitschriften-Verlag am 01.11.2006 in seinem Online-Portal die Nachricht, dass die Fa. *Volkswagen* (VW) eine neue HT-PEM-Brennstoffzelle entwickelt habe, die die wesentlichen Nachteile der konventionellen NT-PEM-Brennstoffzellen-Technologie kompensieren kann [Heise06]. Diese neu entwickelte HT-PEM-Brennstoffzelle basiert auf PBI/H₃PO₄ als Elektrolyt und ermöglicht den Wasserstoff-Protonentransport ohne Gasbefeuchtung. Dadurch werden Probleme vermieden, die bei NT-PEM-Brennstoffzellen im Rahmen der erforderlichen Gasbefeuchtung entstehen können; die Membran kann hier unter bestimmten Prozessbedingungen dehydratisieren, was zur unweigerlichen irreversiblen Beschädigung der Zellmembran führt.

Aufgrund der geringen Temperaturdifferenz von Betriebs- zu Umgebungstemperatur benötigen Kraftfahrzeuge mit NT-PEM-Brennstoffzellenantrieb eine relativ große Kühlerfläche; diese ist ca. dreimal größer als bei einem vergleichbaren Kraftfahrzeug mit Dieselmotor. Bei der HT-PEM-Brennstoffzelle mit einer Betriebstemperatur von 120 - 200 °C ist dieser Temperaturgradient deutlich größer, so dass die Wärmeübertragungsfläche wesentlich kleiner dimensioniert werden kann [Huth+08]. Ein weiterer entscheidender Vorteil der HT-PEM-Brennstoffzelle liegt darin, dass aufgrund der höheren CO-Toleranz auch ein Betrieb mit wasserstoffreichen Gasen, wie z.B. Reformatgas, möglich ist. Hochreiner Wasserstoff, der in aufwändigen und kostenintensiven Feinreinigungsverfahren hergestellt werden muß, ist hier für den Betrieb nicht erforderlich.

Die Nachteile der HT-PEM-Brennstoffzelle liegen in der etwas geringeren Leistungsdichte im Vergleich zur NT-PEM-Brennstoffzelle und der Tatsache, dass sich in bestimmten Betriebszuständen auf der Kathodenseite flüssiges Produktwasser bilden kann, dass die in der Membran enthaltene Phosphorsäure herauspült. Dieser Säure-Auswascheffekt führt sehr schnell zur völligen Degradation der Membran. Die Brennstoffzellenforscher bei VW haben hier eine konstruktive Variante mit einer völlig neuartigen Gasdiffusionselektrode entwickelt, die diese Probleme beheben soll [VWHPat08].

Die Problemstellung dieser Arbeit ergibt sich aus dem spezifischen Aufbau und der damit verbunden unterschiedlichen Betriebsweise beider Membran-Typen; die vorhin beschriebenen Vor- und Nachteile von NT-PEM- und HT-PEM-Brennstoffzellen machen dies deutlich. Beide Membran-Technologien sind für die Weiterentwicklung und insbesondere zur Vorbereitung der kommerziellen Anwendung der Brennstoffzellentechnik erforderlich. Neben den Innovationen in der HT-PEM-Technologie werden auch im Bereich der NT-PEM-Technologie viel versprechende neue Membranen entwickelt, die die vorhin beschriebenen Nachteile teilweise kompensieren können. In diesem Zusammenhang sind neue Mem-

branentwicklungen auf Basis von Nafion® zu nennen, bei denen auf Grund der geringen Dicke von nur ca. 20 μm keine Zugabe von Prozesswasser auf Anodenseite mehr erforderlich ist; die Rückdiffusion des Kathodenwassers allein ist hier schon für die notwendige Befeuchtung ausreichend [Hertel05].

1.2 Ziel der Arbeit

Ein wesentliches Ziel dieser Arbeit ist der experimentelle Leistungsvergleich von NT-Polymerelektrolytmembranen auf Basis von Nafion® mit HT-Polymerelektrolytmembranen auf Basis von PBI/H₃PO₄ unter Berücksichtigung der membranspezifischen Stoff- und Prozessparameter. Für diese Untersuchungen wurden kommerziell erhältliche Membranen verwendet, die vom Hersteller als fertige Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) einschließlich Gasdiffusions- und katalytischen Schichten geliefert werden (HT-MEA: PEMEAS¹² Celtec P 1000; NT-MEA: E-TEK Series 12 W). Die Leistungsmessungen für beide MEA-Typen wurden mit derselben Einzelzelle durchgeführt; dies war aufgrund der gleichen aktiven Fläche (45.16 cm²) beider Membranen und der universell verwendbaren Gasverteilerstruktur der Zelle möglich. Dadurch ergibt sich mit gewissen Einschränkungen eine direkte Vergleichbarkeit der gemessenen Leistungswerte für die unterschiedlichen MEA-Typen. Die Brennstoffzellen-Leistungswerte wurden dabei in Abhängigkeit der wichtigsten Betriebsparameter Zelltemperatur, Kathoden- und Anoden-Druck, Stöchiometrie und Befeuchtungsgrad untersucht. Ein Ziel dieser Arbeit ist es, die in diesen Messungen erhaltenen Ergebnisse unter Berücksichtigung der thermodynamischen und chemischen Vorgänge in den unterschiedlichen Membranmaterialien zu analysieren und zu diskutieren; insbesondere unter dem Aspekt der Vergleichbarkeit der Leistungsdichte. Die Analyse des Leistungsverhaltens bei den unterschiedlichen Membranmaterialien und Betriebsbedingungen erfolgte dabei schwerpunktmäßig anhand der gemessenen Polarisations- und den daraus resultierenden Leistungsdichtekennlinien.

Das Fachgebiet Thermische Verfahrenstechnik (FG-TVT) hat eine Kooperationsvereinbarung mit der Brennstoffzellenforschung von VW, die schwerpunktmäßig Leistungsmessungen an dem von VW entwickelten HT-PEM-Brennstoffzellen-Stapel¹³ beinhaltet. Folglich besteht ein weiterer Teil der experimentellen Untersuchungen in dieser Arbeit in der Charakterisierung des Leistungsverhaltens an dem von VW entwickelten HT-PEM-Brennstoffzellen-Stapel unter den vorhin beschriebenen Gesichtspunkten.

¹² PEMEAS: heute BASF Fuel Cell.

¹³ Brennstoffzellen-Stapel: Reihenschaltung von mehreren Einzel-Brennstoffzellen.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist es, die elektrochemischen Reaktionen und die Stoff- und Ladungstransport-Vorgänge in der für die Messungen verwendeten HT-PEM-Einzel-Brennstoffzelle zu modellieren und eine numerische 2D-Simulation zu erstellen, die in erster Linie in der Lage ist, die Polarisationskurve und die daraus resultierende Leistungsdichtekennlinie unter verschiedenen Betriebsbedingungen rechnerisch zu bestimmen. Der Vergleich der berechneten mit den experimentell bestimmten Polarisations- und Leistungsdichtekennlinien soll die Validierung der in der Modellierung und Simulation getroffenen Annahmen und Parameter ermöglichen. Als geeignetes Software-Tool für diese numerischen Berechnungen wurde die Finite-Elemente-Methode (FEM)–Software COMSOL identifiziert [Stüber04].

Das FG-TVT und das Fachgebiet Datenverarbeitung in der Konstruktion an der Technischen Universität Darmstadt arbeiten gemeinsam am Projekt „Virtuelle Brennstoffzelle“. Dieses Projekt hat sich zum Ziel gesetzt, die Entwicklung einer Brennstoffzelle virtuell, d.h. mit Computermodellen durchzuführen. Das so aufgebaute virtuelle Modell soll die für die Entwicklung der Brennstoffzelle benötigten geometrischen, physikalischen und aus experimentellen Untersuchungen gewonnenen Daten möglichst vollständig enthalten und es existiert in seiner Produktentwicklung rein rechnerintern [Anderl06]. Dem FG-TVT kommt dabei innerhalb dieses Projekts die Aufgabe zu, das Prozessmodell mit der physikalisch-chemischen Beschreibung der Prozesse durch mathematische Gleichungen (multiphysikalische Modellierung) zu erstellen, die auch die Ergebnisse experimenteller Untersuchungen berücksichtigen [Völz04]. Die im Rahmen dieser Arbeit erstellte numerische Simulationsrechnung soll auch einen Beitrag dazu leisten.

2 Wasserstoff und Brennstoffzellen - Energieversorgung der Zukunft

2.1 Zukunftsvision Wasserstoffwirtschaft und Brennstoffzellen

Der Rohölpreis unterliegt sehr starken Preisschwankungen; im Juli 2008 kostete ein Barrel Öl am Rohstoffmarkt ca. 150 US-\$, während der Ölpreis aktuell auf ca. 75 US-\$ pro Barrel gesunken ist. Mittelfristig ist jedoch wieder mit deutlich höheren Rohölpreisen zu rechnen. Gleichzeitig sind die Preise anderer fossiler Rohstoffe zur Energieerzeugung, wie Erdgas und Kohle und Uranradioxid als nuklearer Brennstoff für Kernkraftwerke in den letzten zehn Jahren ebenfalls stark angestiegen. Diese Kostenentwicklung und die starke Abhängigkeit der Weltwirtschaft von fossilen und nuklearen Brennstoffen erfordern allein aus ökonomischen Gründen neue Energiekonzepte, die einen Weg aus dieser Abhängigkeit ermöglichen. Die boomartige wirtschaftliche Entwicklung bevölkerungsreicher Länder wie China und Indien mit der dadurch verbundenen hohen Nachfrage nach fossilen und nuklearen Brennstoffen haben die weltweite Energiesituation noch dramatisch verschärft.

Ein weiterer Aspekt der Energieproblematik ist die durch den ständig steigenden Energieverbrauch verursachte negative Auswirkung auf das globale Klima. Der Weltklimarat IPCC prognostiziert in seinem Anfang dieses Jahres veröffentlichten Bericht [IPPC08] eine globale Temperaturerhöhung von bis zu 6.4 °C und einen Anstieg des Meeresspiegels von bis zu 59 cm bis zum Jahr 2100. Hauptverursacher dieser Klimaerwärmung sind die bei der Verbrennung fossiler Rohstoffe entstehenden CO₂-Emissionen, die pro Kopf in den großen Industrieländern z. Zt. ca. fünfmal so hoch sind wie in den Entwicklungsländern. Mit zunehmender Industrialisierung der Entwicklungsländer ist mit einem dramatischen Anstieg der weltweiten CO₂-Emissionen und den damit verbundenen negativen ökologischen Konsequenzen zu rechnen. Um diesen durch die Verbrennung fossiler Rohstoffe verursachten Klimawandel zu verhindern und die nach wie vor ungelösten Probleme bei der Verwendung nuklearer Brennstoffe, wie z. B. die sichere und gefahrlose Endlagerung hochradioaktiver Abfälle aus Kernkraftwerken, zu vermeiden, sind neue umweltschonende Energieerzeugungs-Systeme erforderlich, die in erster Linie von den Industrieländern entwickelt und umgesetzt werden müssen.

Zu diesem Zweck haben die Generaldirektionen Forschung, Energie und Verkehr der Europäischen Kommission bereits 2003 die Zukunftsvision Wasserstoffenergie und Brennstoffzellen als nachhaltiges Energie-Konzept für die EU- Staaten entworfen. Die Hauptziele dieser Zukunftsvision sind die Sicherstellung der Energieversorgung bei gleichzeitiger Reduktion der für den Klimawandel verantwortlichen

Emissionen. Im Vorwort dieser Zukunftsvision heißt es [EURW03]: „Was die technologische Seite betrifft, so richtet sich die Aufmerksamkeit der öffentlichen und privaten Einrichtungen auf Wasserstoff, einen sauberen Energieträger, der sich aus jeder Primärenergiequelle gewinnen lässt und Brennstoffzellen, die ein sehr leistungsfähiges System zur Energieumwandlung darstellen. Wasserstoff und Brennstoffzellen sind als Grundlage der so genannten Wasserstoffwirtschaft ein sehr viel versprechender einzigartiger Weg, unserer Sorge um die Versorgungssicherheit und den Klimawandel zu begegnen.“

Allerdings ist Wasserstoff keine Primärenergiequelle, sondern muss z. Zt. noch mit relativ hohem Energie- und Kostenaufwand aus anderen Primärenergieträgern, wie z. B. Erdgas gewonnen werden. Dies kann jedoch im Sinne eines nachhaltigen Energie-Konzeptes nur eine Übergangslösung sein, längerfristig muss Wasserstoff aus erneuerbaren, regenerativen Energiequellen gewonnen werden, der dann in den verschiedensten Anwendungen mit Brennstoffzellen in elektrische Energie umgewandelt werden kann. Abbildung 2.1-1 veranschaulicht ein auf Wasserstoff basierendes zukünftiges Energieversorgungs- und Bedarfs-Konzept:

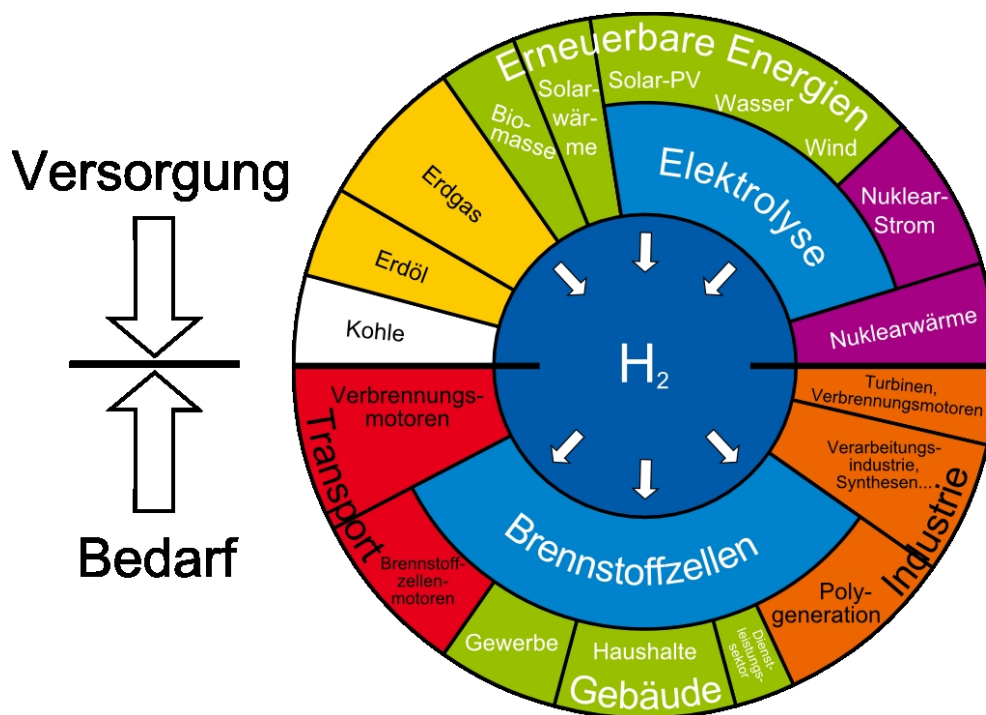


Abbildung 2.1-1: Mögliches zukünftiges auf Wasserstoff basierendes Energieversorgungs- und Bedarfs-Konzept [EURW03].

Dieses Wasserstoff-Energie-Konzept eignet sich besonders für den Einsatz von Brennstoffzellen. Mit Wasserstoff betriebene Brennstoffzellen verursachen sehr geringe oder gar keine Schadstoffemissionen, sind im Betrieb sehr geräuscharm und haben einen hohen Wirkungsgrad. Der größte Vorteil der Brenn-

stoffzelle liegt jedoch in der direkten Erzeugung von Elektrizität; d. h. der Wasserstoff wird ohne Zwischenschritte in elektrischen Strom umgewandelt. Abbildung 2.1-2 veranschaulicht ein auf Brennstoffzellen basierendes zukünftiges Brennstoff- und Anwendungs-Energie-Konzept:

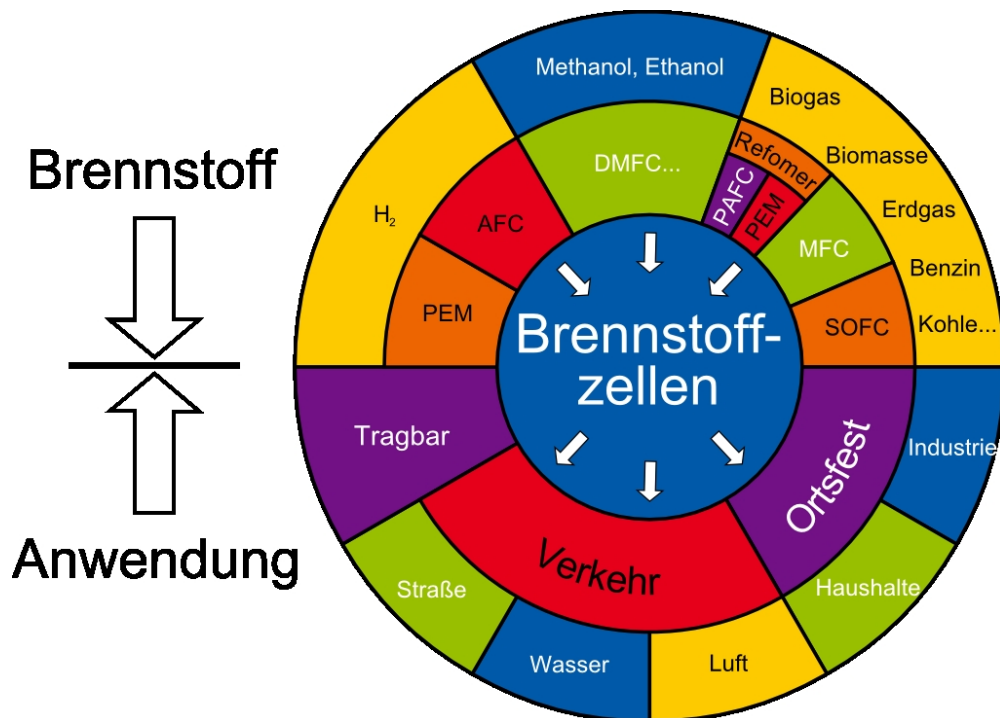


Abbildung 2.1-2: Mögliches zukünftiges auf Brennstoffzellen basierendes Brennstoff- und Anwendungs-Energie-Konzept [EURW03]. PEM: Proton Exchange Membran Fuel Cell (Brennstoffzelle mit Polymerelektrolytmembran); AFC: Alkaline Fuel Cell (Alkalische Brennstoffzelle); DMFC: Direct Methanol Fuel Cell (Direktmethanol-Brennstoffzelle); PAFC: Phosphoric Acid Fuel Cell (Phosphorsäure-Brennstoffzelle); MCFC: Molten Carbonate Fuel Cell (Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle); SOFC: Solid Oxide Fuel Cell (Festoxid-Brennstoffzelle)

Der Übergang von der heutigen auf fossilen und nuklearen Brennstoffen basierenden Energiewirtschaft auf ein zukünftiges Energiesystem mit Wasserstoff und Brennstoffzellen benötigt einen Zeitraum von mehreren Jahrzehnten. In dieser Übergangszeit sind Konzepte erforderlich, die neue Brennstoffzellentechnologien in vorhandene konventionelle Energie- und Antriebssysteme integrieren. Beispielhaft sind hier im stationären Bereich Brennstoffzellen-Blockheizkraftwerke und im mobilen Bereich Brennstoffzellen-Hybrid-Fahrzeuge zu nennen. In derartigen Hybrid-Fahrzeugen übernehmen kleinere Brennstoffzellen-Aggregate die Bordstromversorgung, während die Verbrennungskraftmaschine dann nur noch für den Vortrieb zuständig ist. Dies bietet den Vorteil einer motorunabhängigen Stromversorgung bei gleichzeitiger deutlicher Erhöhung des Systemwirkungsgrades [Heinzel+06].

2.2 Förderprogramme für Wasserstoff- und Brennstoffzellen-Technologien

Am 19. Dezember 2006 hat der Rat der Europäischen Union das spezifische Programm „Zusammenarbeit“ zur Durchführung des Siebten Rahmenprogramms der Europäischen Gemeinschaft für Forschung, technologische Entwicklung und Demonstration für den Förderzeitraum von 2007 – 2013 verabschiedet [AEU06]. Dieses spezifische Programm ist mit einem Fördervolumen von ca. 32.4 Mrd. Euro der größte Einzeletat innerhalb des Siebten Forschungsrahmenprogramm der EU, das mit einem Gesamtbudget von über 53 Mrd. Euro das weltweit größte Förderprogramm für Forschungsprojekte ist. Wasserstoff- und Brennstoffzellen-Technologien werden dabei in den Forschungsbereichen Nano, Werkstoffe und neue Produktionstechniken mit 3.5 Mrd. Euro, im Bereich Energie mit 2.4 Mrd. Euro und im Bereich Verkehr mit 4.2 Mrd. Euro gefördert. Im Forschungsbereich Energie werden die Maßnahmen für die Förderung von Wasserstoff-Brennstoffzellen-Technologien wie folgt formuliert [AEU06]:

„Die von der europäischen Plattform für Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologien konzipierte integrierte Forschungs- und Einführungsstrategie ist die Grundlage eines integrierten strategischen Programms für stationäre und mobile Anwendungen sowie für Verkehrsanwendungen, das eine starke technologische Basis für den Aufbau einer wettbewerbsfähigen Industrie für die Versorgung mit Brennstoffzellen und Wasserstoff und für die entsprechenden Geräte schaffen soll. Das Programm wird Folgendes beinhalten: Grundlagenforschung, angewandte Forschung und technologische Entwicklung, Demonstrationsprojekte in geeignetem Maßstab zur Validierung der Forschungsergebnisse und für den Erhalt von Rückmeldungen für die weitere Forschung, bereichsübergreifende und sozioökonomische Forschungsarbeiten unter Einbeziehung von Infrastrukturfragen als Basis für solide Übergangsstrategien und zur Bereitstellung einer rationalen Grundlage für politische Entscheidungen und für die Konzipierung von Marktrahmenbedingungen.“

In Deutschland wurde am 8. Mai 2006 von der Bundesregierung das Nationale Innovationsprogramm Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie (NIP) beschlossen, das für die Forschung und Entwicklung sowie der Demonstration und Marktvorbereitung in diesem Bereich zusätzlich ca. 500 Mio. Euro bis 2015 zur Verfügung stellt [NIP06]. Das Arbeitsprogramm zur Umsetzung der einzelnen Fördermaßnahmen des NIP ist im Nationalen Entwicklungsplan festgelegt, der in seiner aktuellen Version 2.1 vom Strategierat für Wasserstoff und Brennstoffzellen am 21. 03. 2007 herausgegeben wurde [NEP2.107]. Der Strategierat setzt sich dabei aus Vertretern der beteiligten Bundesministerien sowie den Vertretern aus Industrie und Wissenschaft zusammen. Die wesentlichen Elemente dieses Umsetzungs-Katalogs sind

die einzelnen Entwicklungspläne für „Verkehr“, „Stationäre Anwendungen in der Hausenergieversorgung“, „Stationäre Industrieanwendungen“ und „Spezielle Märkte für Brennstoffzellen“. In Abbildung 2.2-1 sind beispielhaft die einzelnen Phasen und Meilensteine des Entwicklungsplans für „Stationäre Anwendungen in der Hausenergieversorgung“ dargestellt:

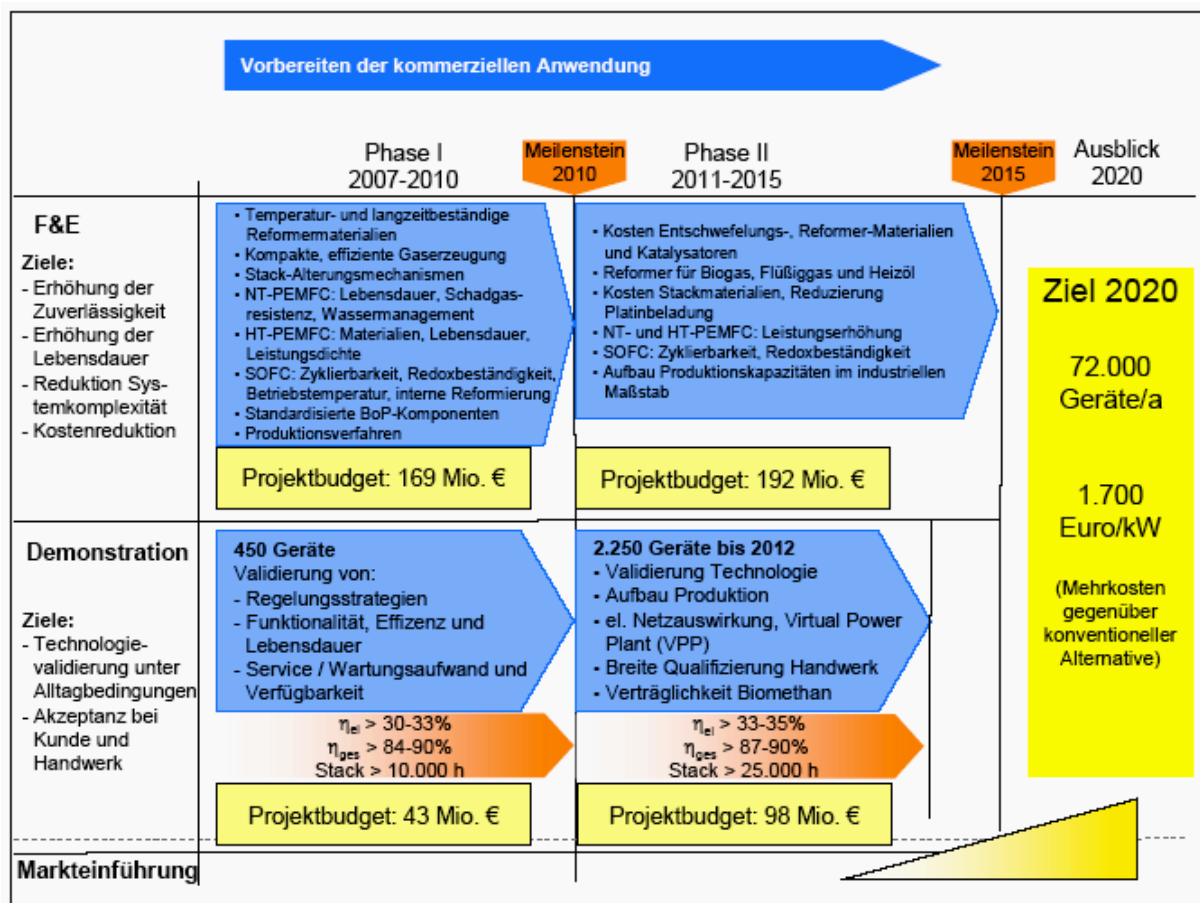


Abbildung 2.2-1: Entwicklungsplan für stationäre Anwendungen in der Hausenergieversorgung [EURW03].

Wie aus Abbildung 2-2-1 hervorgeht, ist die Weiterentwicklung von Nieder- (NT-PEMFC) und Hochtemperatur-Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen (HT-PEMFC) zur Vorbereitung auf die kommerzielle Anwendung ein wesentlicher Schwerpunkt in diesem Entwicklungsplan. Die in diesem Plan erforderlichen Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten werden dabei wie folgt formuliert [NEP2.107]:

„Bei der PEMFC-Entwicklung im Niedertemperaturbereich sind die Erhöhung der Stack-Leistungsdichte, die Reduktion des Edelmetallgehalts und des Wasserumsatzes, die weitgehende Unabhängigkeit des Betriebs vom Wassernetz sowie die Erhöhung der CO- und der Schwefeltoleranz die wichtigsten technischen Ziele. Dane-

ben eröffnet sich durch die Hochtemperaturmembran (120 - 200 °C) eine viel versprechende Technologie. Sie bietet den Vorteil, dass das entstehende Produktwasser sich in der Dampfphase befindet und leichter aus der Brennstoffzelle ausgetragen werden kann. Außerdem erlaubt die Hochtemperaturmembran eine vereinfachte Gasaufbereitung.“

Diese Arbeit, die sich schwerpunktmäßig mit dem Leistungsvergleich von NT- und HT-PEM-Brennstoffzellen beschäftigt, soll auch einen Beitrag zu dieser Weiterentwicklung leisten. In diesem Zusammenhang ist das 2005 gegründete Brennstoffzellen-Bündnis Deutschland und die seit 2002 bestehende Wasserstoff- und Brennstoffzellen-Initiative (H₂BZ) Hessen zu nennen, die als Netzwerk-Kompetenzträger für die in der Wasserstoff- und Brennstoffzellen-Technologie beteiligten Partner in Politik, Industrie und Wissenschaft fungieren.

2.3 Aktueller Stand der Wasserstoff- und Brennstoffzellen-Technologie

Im Folgenden wird kurz der aktuelle Entwicklungsstand der Wasserstoff- und Brennstoffzellen-Technologie für einzelne Anwendungsbereiche beschrieben, in denen schwerpunktmäßig PEM-Brennstoffzellen eingesetzt werden.

Im Bereich der mobilen Anwendung von Brennstoffzellen-Systemen in Kraftfahrzeugen (Kfz) konzentrieren sich die Entwicklungsaktivitäten beim PEMFC-Stack¹⁴ schwerpunktmäßig auf die Entwicklung korrosionsbeständiger Materialien, Verbesserung der Dichtungseigenschaften, Reduktion des Edelmetallgehalts und der Erhöhung der Leistungsdichte und der Lebensdauer bei gleichzeitiger Reduktion der Kosten. Aktuell haben in Kfz-Antrieben eingesetzte PEMFC-Stacks eine Leistungsdichte von ca. 0.5 W/cm² mit einer Lebensdauer von 2000 – 3000 Stunden und spezifischen Kosten von ca. 250 Euro pro kW Leistung. Zielgrößen für die kommerzielle Anwendung sind spezifische Kosten von max. 100 Euro pro kW, Leistungsdichten von mehr als 1 W/cm² und eine Lebensdauer von mind. 5000 h [NEP2.107].

Parallel dazu werden Kfz-Antriebssysteme auf Basis eines Wasserstoffverbrennungsmotors entwickelt; diese befinden sich bereits in der Erprobung. Schwerpunkte liegen hier in der Entwicklung wasserstoff-optimierter Motorkonzepte und Peripheriekomponenten. Die Mehrheit der Automobilhersteller hat sich

¹⁴ stack: engl. Stapel – Hintereinanderschaltung von mehreren Einzel-Brennstoffzellen.

für die Druckspeicherung von Wasserstoff bei 700 bar entschieden. Probleme bereiten hier z. Zt. noch Alterungsmechanismen des Tankwerkstoffs, die Materialbeständigkeit der für die Wasserstoffzufuhr eingesetzten Elastomere und die Handhabbarkeit des Tanksystems (Gewicht, Volumen, Betankungszeit, etc.). Die Flüssigspeicherung des Wasserstoffs in kryogenen Speichern wirft z. Zt. noch erhebliche Probleme auf, die im wesentlichen auf das Entweichen des Wasserstoffs infolge der Erwärmung des Tanks zurückzuführen sind. Die thermische Isolierung des Tanks muss hier noch deutlich verbessert werden, als Zielgröße für die Markteinführung wird hier ein max. Abdampfverlust von 1 g/h per kg Wasserstoff vorgegeben. Mit einer kommerziellen Markteinführung von wasserstoffbetriebenen Brennstoffzellen-Kfz ist nicht vor 2015 zu rechnen. Allerdings setzt dies eine flächendeckende Wasserstoff-Infrastruktur voraus, damit diese Fahrzeuge betankt werden können.

Stationäre Brennstoffzellen-Heizgeräte für die Hausenergieversorgung befinden sich schon seit einigen Jahren unter realen Bedingungen in der Feldtesterprobung. Diese stationären Anlagen haben den Vorteil, eine bestehende Erdgas-Infrastruktur nutzen zu können. Die kommerzielle Serienreife wird jedoch nicht vor 2012 erreicht sein, da wesentliche Teile der komplexen Anlagentechnik, wie das „Balance-of-Plant“¹⁵, der Reformer für die Gasaufbereitung und die Elektronik noch deutlich zu teuer sind [Heinzel+06]. In prozesstechnischer Hinsicht konzentrieren sich die Forschungsaktivitäten bei Anlagen mit PEMFC-Stack schwerpunktmäßig auf die Entwicklung neuer MEAs mit vereinfachtem Wassermanagement, erhöhter CO- und Schwefel-Toleranz und geringerem Edelmetallgehalt, die gleichzeitig eine größere Leistungsdichte und eine längere Lebensdauer haben. Die aktuelle Leistungsdichte (NT-PEMFC) liegt bei 0.17 – 0.27 W/cm² bei einer Lebensdauer von max. 10000 Stunden; die Zielgröße für die kommerzielle Markteinführung liegt bei 0.25 – 0.32 W/cm² und einer Lebensdauer von mindestens 25000 Stunden. Durch die Verwendung von HT-PEMFC-Stacks kann die Anlagenkomplexität, insbesondere die Gasaufbereitung, deutlich reduziert werden; die Leistungsdichte ist jedoch etwas geringer (0.5 – 0.7 x NT-PEMFC) [NIP06].

In speziellen Anwendungen wie der Notstromversorgung bzw. der unterbrechungsfreien Stromversorgung (USV) haben stationäre und portable PEM-Brennstoffzellenanlagen im Leistungsbereich bis zu 5 kW den Stand der Vorserienreife erreicht. Aufgrund ihrer emissionsfreien und sehr geräuscharmen Betriebsweise werden diese USV-Geräte schon heute bevorzugt in kritischen Infrastrukturen, wie Telekommunikationsanlagen und Rechenzentren eingesetzt. Weitere spezielle Anwendungsfelder für PEM-

¹⁵ Balance-of-Plant: engl. Anlagen-Gleichgewicht, bezeichnet alle Kleinteile einer Anlage, wie Pumpen, Schlauchleitungen, Ventile, Sensoren, etc.

Brennstoffzellenanlagen liegen, wie in Kapitel 2.2 bereits erwähnt, in der Bordstromversorgung (APU¹⁶) für Kraftfahrzeuge, Wohnmobile und Boote und als Antriebssystem für Lagertechnikfahrzeuge (Gabelstapler und Vorfeldfahrzeuge auf Flughäfen). Auch hier liegt der Fokus der Forschungsaktivitäten auf der Erhöhung der Leistungsdichte und der Lebensdauer bei gleichzeitiger Systemoptimierung hinsichtlich Vereinfachung und Integration [GeitWB04, NEP2.107].

¹⁶ APU: Auxiliary Power Unit: Zusätzliche Stromversorgungs-Einheit

3 Grundlegendes Funktionsprinzip und Aufbau der PEM-Brennstoffzelle

Brennstoffzellen gehören, wie Batterien oder Akkumulatoren, zur Gruppe der galvanischen Elemente, die als elektrochemische Energiewandler die chemische Energie eines Brennstoffs und eines Oxidationsmittels direkt in elektrische Energie umwandeln können. Verbrennungskraft- bzw. Wärmekraftmaschinen benötigen für den gleichen Prozess mehrere Energieumwandlungs-Zwischenschritte, bei denen zunächst in einem Verbrennungsprozess die chemische Energie des Brennstoffs in innere Energie des Verbrennungsgases umgewandelt werden muss. Im nächsten Schritt wird dann ein Teil dieser inneren Energie als Wärme in einem Kreisprozess auf ein Arbeitsmedium, in der Regel Wasser oder Wasserdampf, übertragen. Erst dann kann die im Kreisprozess erhaltene Nutzarbeit über Generatoren in elektrische Energie umgewandelt werden. Derartige Wärmekraftmaschinen-Kreisprozesse unterliegen dem CARNOT'schen Wirkungsgrad, der durch die Umgebungstemperatur und die obere Systemtemperatur des Prozesses begrenzt wird [Heinzel06]. Brennstoffzellen können dagegen bei isotherm-reversibler Reaktionsführung theoretisch die gesamte verfügbare freie Reaktionsenthalpie oder Gibbsche Enthalpie in elektrische Energie umwandeln und einen idealen Wirkungsgrad von 83 % erreichen (bezogen auf den oberen Heizwert). Praktisch ist dies jedoch nicht der Fall, da der Wirkungsgrad z. B. durch ohmsche Verluste an den Elektroden, Ladungsverluste an Grenzflächendurchgängen oder Stofftransport-Limitierungen reduziert wird. Weiterhin hat die Brennstoffzelle im Vergleich zur Verbrennungskraftmaschine einen höheren Wirkungsgrad im Teillastbereich, dies ist besonders vorteilhaft bei mobilen Anwendungen in Fahrzeugen [GeitWA04].

Da Brennstoffzellen Elektrizität direkt aus chemischer Energie erzeugen können, sind sie sehr häufig wesentlich effizienter als Verbrennungskraftmaschinen. Das Fehlen mechanisch bewegter Teile bietet weiterhin ein Potenzial für hoch verlässliche, langlebige Systeme und die Vorteile eines geräuscharmen Betriebs; zudem entstehen nur sehr geringe bzw. bei der Verwendung von Wasserstoff keine unerwünschten Abgas- und Partikelemissionen. Aufgrund des elektrochemischen Funktionsprinzips haben Brennstoffzellen einige charakteristische Gemeinsamkeiten mit Batterien bzw. Akkumulatoren. Doch im Gegensatz zu Batterien können sich bei der Brennstoffzelle die Elektroden nicht verbrauchen, da die Reaktanden kontinuierlich von außen zugeführt werden. Weiterhin erlauben Brennstoffzellen eine einfache, unabhängige Veränderung bzw. Anpassung der Leistung (bestimmt durch die Brennstoffzellengröße) und der Kapazität (bestimmt durch die Größe des Brennstoff-Reservoirs); bei Batterien stehen die Leistung und die Kapazität sehr oft in einer komplizierten Abhängigkeit. Batterien lassen sich nur sehr eingeschränkt über größere Leistungsbereiche adaptieren, während Brennstoffzellen sich gut

vom 1 W-Bereich (z.B. Mobiltelefon) bis zum Megawatt-Bereich (z. B. stationäre Energieerzeugungsanlage) skalieren lassen. Brennstoffzellen haben im Vergleich zu Batterien eine potenziell höhere Energiedichte und sie können schnell durch Nachfüllen der Reaktanden weiter Elektrizität erzeugen, während Batterien mit z. T. erheblicher zeitlicher Verzögerung wieder aufgeladen werden müssen [O'Hayre+05].

In der Tat kombinieren Brennstoffzellen wesentliche Vorteile von Verbrennungskraftmaschinen und Batterien. Während Brennstoffzellen deutliche Vorteile bieten, haben sie jedoch auch einige gravierende Nachteile. Die Kosten stellen in erster Linie eine wesentliche Hürde zur Implementierung kommerzieller Brennstoffzellen-Anwendungen dar. Die Leistungsdichte ist eine andere signifikante Beschränkung, wobei man hier die volumetrische (Leistung pro Volumeneinheit) und die gravimetrische (Leistung pro Masseneinheit) Leistungsdichte unterscheidet. Bei der volumetrischen Leistungsdichte sind Verbrennungskraftmaschinen und Batterien der Brennstoffzelle noch deutlich überlegen, doch bei der gravimetrischen Leistungsdichte ist dieser Unterschied sehr viel geringer bzw. fast nicht mehr vorhanden. Obwohl die Brennstoffzellen-Leistungsdichten in den letzten Jahrzehnten enorm erhöht wurden, sind weitere Verbesserungen notwendig, damit Brennstoffzellen in portablen und mobilen Anwendungen mit konventionellen Anlagen konkurrieren können.

3.1 Grundlegendes Funktionsprinzip der PEM-Brennstoffzelle

Das grundlegende Funktionsprinzip der PEM-Brennstoffzelle basiert auf der Umkehrung der Wasser-Elektrolyse. Während bei der Elektrolyse elektrische Energie zugeführt wird, um Wasser in seine elementaren Bestandteile aufzuspalten, reagieren in einer Brennstoffzelle die vorher separierten Reaktionspartner H_2 und O_2 (Luft) unter Freisetzung von thermischer und elektrischer Energie zu Wasser. Wie aus Abb. 3.1-1 hervorgeht, sind die Hauptbestandteile einer PEM-Brennstoffzelle die beiden Elektroden Anode und Kathode, die durch den Elektrolyten räumlich voneinander getrennt werden. An der Anode findet die Oxidation des Brennstoffs bzw. des Brenngases (H_2) statt; bei dieser Oxidationsreaktion entstehen Elektronen und H^+ -Ionen bzw. Protonen. Durch die Trennung der Reaktionspartner und der Potenzialdifferenz zwischen den Elektroden werden die Elektronen gezwungen, über den äußeren Stromkreis zur Kathode zu fließen, während die H^+ -Ionen durch den Elektrolyten über den inneren Stromkreis direkt zur Kathode wandern können. An der Kathode findet die Reduktion des Oxidationsmittels (O_2 /Luft) unter Aufnahme von Elektronen statt und es entsteht als Reaktionsprodukt Wasser.

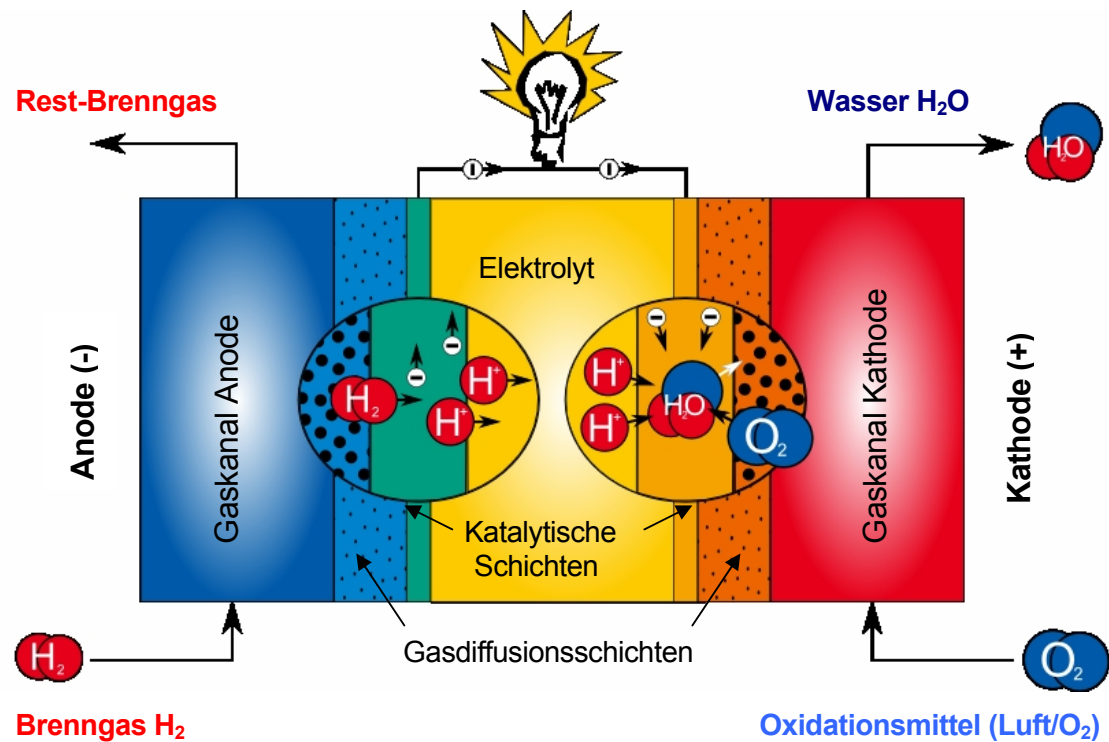


Abbildung 3.1-1: Funktionsprinzip der PEM-Brennstoffzelle

Dadurch ergeben sich an den Elektroden folgende Teilreaktionen:

- Aufspaltung von Wasserstoff in zwei Elektronen und zwei Protonen an der Anode:



- Reaktion von Sauerstoff mit jeweils zwei Elektronen und Protonen zu Wasser an der Kathode:



In der Summe ergibt sich dann die Gesamtreaktion:



Die elektrochemischen Reaktionen in einer PEM-Brennstoffzelle hängen unmittelbar von den damit verbundenen Stofftransportvorgängen ab. Abbildung 3.1-2 veranschaulicht diese Zusammenhänge in einer NT-PEM-Brennstoffzelle:

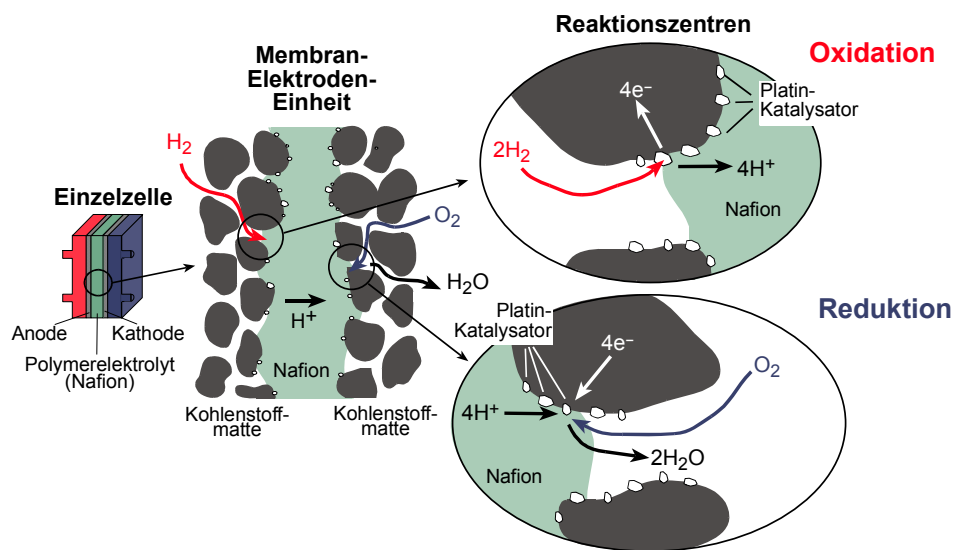


Abbildung 3.1-2: Stofftransportvorgänge und elektrochemische Reaktionen in einer NT-PEM-Brennstoffzelle [HeliocBA01].

Der Brennstoff bzw. das Brenngas (H_2) strömt auf der Anodenseite über Gaskanäle, die für eine gleichmäßige Verteilung sorgen, in die aus einer Kohlenstoffmatte bestehende Gasdiffusionsschicht. Die H_2 -Moleküle können jetzt durch die Kohlenstoffmatte bis an die Reaktionszentren der katalytischen Schicht diffundieren. Dort bilden Polymerelektrolyt, Katalysator und Elektrode eine Dreiphasen-Kontaktzone, in der das H_2 -Molekül am Katalysator adsorbiert und in einer Oxidationsreaktion in zwei Elektronen und zwei H^+ -Ionen aufgespalten wird. Analog adsorbiert das O_2 -Molekül in der katalytischen Schicht auf der Kathodenseite und verbindet sich in einer Reduktionsreaktion mit den Elektronen und den H^+ -Ionen zu flüssigem Wasser. Bei der HT-PEM-Brennstoffzelle sind diese Vorgänge analog; anstatt Nafion[®] besteht der Polymerelektrolyt aus PBI/ H_3PO_4 und das Produktwasser entsteht dampfförmig.

3.2 Aufbau und funktionale Einheiten einer PEM-Einzel-Brennstoffzelle

Da eine einzelne PEM-Brennstoffzelle nur eine Spannung von ca. 1 V erzeugt, müssen für praktische Anwendungen mehrere Einzelzellen in Reihe geschaltet bzw. gestapelt werden, um ausreichend hohe Spannungen zu erhalten. Die experimentellen Untersuchungen, bei denen der Aspekt einer ausreichend hohen Brennstoffzellen-Spannung und Leistung nicht im Vordergrund stand, sondern der Einfluss der Polymerelektrolyt-Eigenschaften auf die Leistungscharakteristik einer PEM-Brennstoffzelle, wurden deshalb mit einer Einzelzelle durchgeführt (siehe Kapitel 6). Wie in Abb. 3.2-1 dargestellt, besteht eine PEM-Einzel-Brennstoffzelle prinzipiell aus folgenden Funktionseinheiten:

- Der Polymerelektrolytmembran (Bestandteil der Fünfschicht-MEA¹⁷),
- den katalytischen Schichten (Bestandteil der Fünfschicht-MEA),
- den Gasdiffusionsschichten (Bestandteil der Fünfschicht-MEA),
- den Gasverteilern
- und den Kontakt- und Endplatten (in Abb. 3.2-1 nicht dargestellt).

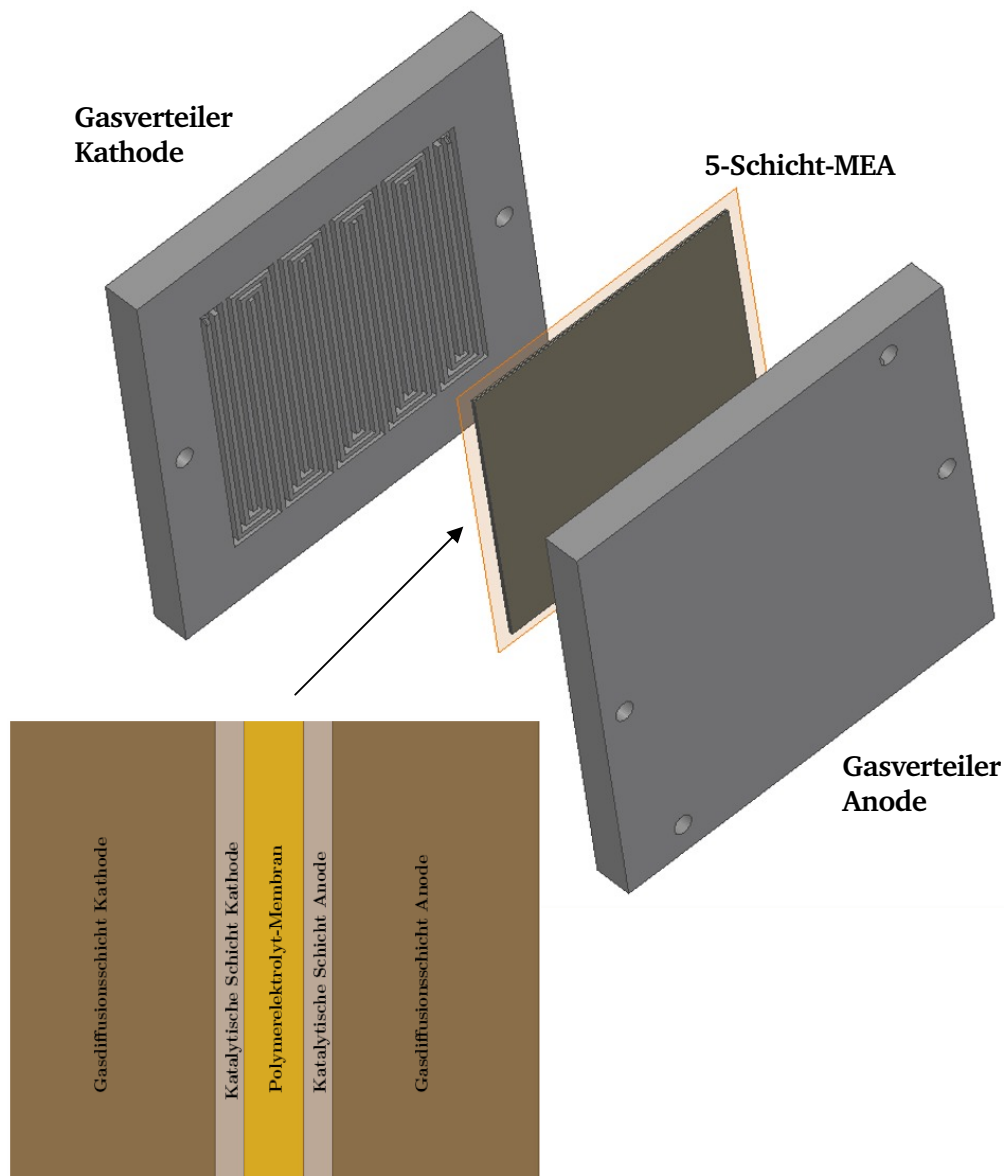


Abbildung 3.2-1: Konstruktiver Aufbau einer PEM-Einzel-Brennstoffzelle
(Dichtungen, Kontakt- und Endplatten nicht dargestellt)

Das wesentliche Funktionselement einer PEM-Brennstoffzelle ist die Polymerelektrolytmembran. Sie bildet, wie in Abb. 3.2-1 dargestellt, mit den Gasdiffusions- und den katalytischen Schichten eine Einheit, die als Membran-Elektroden-Einheit (MEA) bezeichnet wird. Die MEA wird in der Brennstoffzelle auf beiden Seiten zwischen den Gasverteilerplatten fixiert. An die Gasverteilerplatte schließen sich auf beiden Seiten die Kontakt- und die Endplatte an. Die Gasdiffusions- und die katalytische Schicht bilden dabei zusammen mit der Gasverteiler- und der Kontaktplatte die jeweilige Elektrode auf Anoden- und Kathodenseite.

3.2.1 Polymerelektrolytmembran

Die Polymerelektrolytmembran muss die Reaktionspartner räumlich voneinander trennen und den Transport der Protonen durch sie hindurch ermöglichen. Eine Brennstoffzellen-Membran muss deshalb eine relativ hohe Protonenleitfähigkeit haben und eine adäquate Barriere darstellen, die das Vermischen des Brenngases und des Oxidationsmittels verhindert. Gleichzeitig darf die Membran für die Elektronen elektrisch nicht leitend sein, da diese sonst im Kurzschluss durch den Elektrolyt und nicht über den äußeren Stromkreis fließen würden. Der Ladungstransport der H^+ -Ionen durch den Elektrolyt ist mit einem merklichen Ohmschen Widerstand verbunden; zur Minimierung dieses Widerstands sollte die Membran so dünn wie möglich sein. In NT-PEM-Brennstoffzellen verwendete Membranen aus Nafion^{®18} weisen eine Dicke von ca. 20 bis zu 200 μm auf, während die in HT-PEM-Brennstoffzellen verwendeten Membranen auf Basis von PBI/Phosphorsäure eine Dicke von ca. 50 – 150 μm haben. Bei zu geringen Dicken ist jedoch die erforderliche mechanische Festigkeit der Membran nicht mehr ausreichend; nur durch spezielle Stützkonstruktionen kann dann die erforderliche mechanische Stabilität gewährleistet werden [Barbir05].

Weitere wichtige Eigenschaften sind eine ausreichende Beständigkeit der Membran gegenüber mechanischen und thermischen Beanspruchungen. Im Betrieb können zwischen Anode und Kathode Druckunterschiede bis zu 4 bar und bei HT-PEM-Brennstoffzellen Temperaturen von bis zu 190 °C auftreten. Auch gegen aggressive Substanzen, die als Zwischenprodukte bei den Oxidations- und Reduktionsreaktionen entstehen können (z.B. Wasserstoffperoxid), muss die Membran eine ausreichend hohe chemische Beständigkeit haben.

¹⁸ Nafion[®] : sulfoniertes Tetrafluorethylen-Polymer (PTFE)- eingetragenes Warenzeichen von DuPont.

3.2.2 Katalytische Schicht

Die katalytische Schicht stellt die Reaktionszentren bzw. die Phasengrenzflächen zur Verfügung, in denen die elektrochemischen Reaktionen ablaufen können. Der Katalysator erhöht die Geschwindigkeit der elektrochemischen Reaktion, indem er die Aktivierungsenergie reduziert. Die katalytische Schicht kann, abhängig vom Herstellungsprozess, Teil der porösen Elektrode oder auch Teil des Elektrolyten sein; sie wird zwischen den Elektrolyt und das poröse elektrisch leitende Substrat gepresst. Die elektrochemischen Reaktionen können dann nur stattfinden, wenn alle beteiligten Reaktionspartner, Protonen, Elektronen und Gase Zugang zur Oberfläche des Katalysators haben. Dabei können die Elektronen nur durch den elektrisch leitenden Festkörper, die Protonen nur durch den Elektrolyt und die Gase nur durch Hohlräume im Substrat zur Katalysator-Oberfläche gelangen. Deshalb müssen die Katalysatorpartikel sowohl elektrisch leitend mit dem Substrat als auch eng mit dem Elektrolyt verbunden sein. Zusätzlich müssen die Elektroden porös sein, damit die Gase durch die Hohlräume zu den Reaktionszentren gelangen und das entstehende Produktwasser (flüssig bei NT-PEM- und gasförmig bei HT-PEM-Brennstoffzellen) auf der Kathodenseite auch wieder entfernt werden kann (siehe Abb. 3.1-2).

Das mit Abstand am häufigsten eingesetzte Katalysatormaterial in PEM-Brennstoffzellen, sowohl für die Wasserstoffoxidation als auch für die Sauerstoffreduktion, ist Platin. Dabei ist nicht die Menge bzw. die Beladung des Katalysators entscheidend, sondern seine aktive Oberfläche. Eine Verbesserung der Brennstoffzellen-Leistung wird i. A. nicht durch eine Erhöhung der Katalysatorbeladung erreicht, sondern durch eine effektivere Ausnutzung der katalytischen Oberfläche. Deshalb besteht das Katalysatormaterial aus möglichst kleinen Partikeln (5 nm und kleiner), die auf einer hochporösen Katalysator-Stützstruktur (i. a. Kohlenstoffpulver-Teilchen mit einem \varnothing von ca. 40 nm) fein verteilt werden. Aktuell werden in NT- und HT-PEM-Brennstoffzellen mit Katalysator-Stützstrukturen Platin-Beladungen von 0.3 – 1.0 mg/cm² verwendet. Die katalytischen Schichten sollten dabei so dünn wie möglich sein, um die auftretenden Potenzialverluste zu minimieren. Die aktive Katalysatoroberfläche kann dabei wesentlich vergrößert werden, wenn Elektrolyt- bzw. Ionomer-Material in die katalytischen Schichten eingearbeitet wird; dies kann z.B. durch eine Vorvermischung des Katalysators mit dem Ionomer beim Formgebungsprozess erreicht werden [Barbir05]. Das Katalysatormaterial Platin besitzt eine sehr hohe Löslichkeit für Wasserstoff. Die in der katalytischen Schicht der Anode bei der Wasserstoffoxidation entstehende Lösungswärme ist jedoch gegenüber der Reaktionswärme infolge der Sauerstoffreduktion und der Wasserstoffoxidation in den katalytischen Schichten vernachlässigbar.

3.2.3 Gasdiffusionsschicht

Die Gasdiffusionsschicht (GDL¹⁹) ist zwischen katalytischer Schicht und Gasverteilerplatte angeordnet. Die GDL ist Teil der Elektrode und wird auch als „Backing“ bezeichnet. Sie erfüllt mehrere wichtige Funktionen, obwohl sie nicht direkt an der elektrochemischen Reaktion beteiligt ist. Die GDL muss die über die Kanäle des Gasverteilers heranströmenden Eduktgase möglichst gleichmäßig auf die katalytische Schicht verteilen; dabei müssen auch die Flächen, die direkt unter den Stegen des Gasverteilers liegen, ausreichend mit Gas versorgt werden. In umgekehrter Richtung muss die GDL auf Kathodenseite dem entstehenden Produktwasser geeignete Strömungspfade zu den Kanälen des Gasverteilers zur Verfügung stellen. Weitere wichtige Aufgaben der GDL bestehen in der Herstellung der elektrisch leitenden Verbindung zwischen katalytischer Schicht und Gasverteiler, dem Abtransport der in der katalytischen Schicht entstehenden Wärme und der Unterstützung der mechanischen Festigkeit der MEA. Die Erfüllung dieser Funktionseigenschaften wird durch Verwendung hochporöser Materialien, wie Kohlenstoff-Papiere oder –Strukturgewebe, erreicht.

3.2.4 Gasverteiler

Die Gasverteiler sind in erster Line für den effizienten Antransport der Reaktanden-Gase und den Abtransport des Produktwassers verantwortlich. Weitere Aufgaben der Gasverteilerplatten bestehen in der elektrischen Kontaktierung und im Abtransport der in der katalytischen Schicht erzeugten Wärme. Dadurch ergeben sich entsprechend hohe Anforderungen an die mechanischen, thermischen, chemischen und elektrischen Materialeigenschaften des Gasverteilerwerkstoffs. Bis auf die mechanische Stabilität erfüllt Graphit diese Werkstoffanforderungen. Eine Alternative zu Graphit als Werkstoff für den Gasverteiler stellt Edelstahl dar; hier können jedoch Korrosionsprobleme auftreten. Die Form, die Größe und das Muster der Strömungskanäle im Gasverteiler können einen signifikanten Einfluss auf die Brennstoffzellen-Leistung haben. Durch die Wahl der Strömungskanal-Geometrie sollen die Eduktgase möglichst gleichmäßig über der Elektrodenoberfläche verteilt werden; gleichzeitig soll der Druckverlust minimiert und die Fähigkeiten der Produktwasserentfernung optimiert werden. Wie in Abb. 3.2-2 dargestellt, lassen sich die verschiedenen Strömungskanal-Geometrien prinzipiell in parallele, serpen-

¹⁹ GDL: engl. gas diffusion layer .

tinenförmige und ineinander verschränkte (interdigitated) Strömungskanalmuster unterteilen:

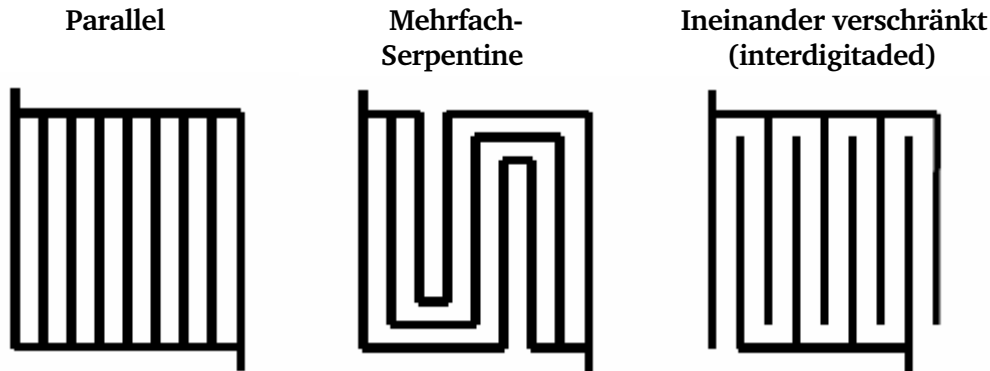


Abbildung 3.2-2: Strömungskanal-Muster in Gasverteilern von Brennstoffzellen

Die in dieser Arbeit verwendete Einzelzelle hat ein Serpentin-Strömungskanalmuster mit zwei parallel verlaufenden Gaskanälen auf der Anoden- und drei parallel verlaufenden Gaskanälen auf der Kathoden-seite. Der Vorteil der Serpentinströmung liegt in den besonders guten Produktwasser-Entfernungseigenschaften. Da nur ein Strömungspfad vorhanden ist, muss das flüssige Wasser bzw. der Wasserdampf die Zelle auf diesem Weg verlassen. Allerdings führt das Serpentin-Design bei großflächigen Zellen zu einem erhöhten Druckverlust. Ein weiterer wichtiger konstruktiver Faktor beim Strömungskanal-Design ist die Breite der Gaskanäle und der Stege. Breite Gaskanäle erhöhen die direkte Kontaktfläche zur GDL und verbessern den Abtransport des Produktwassers. Zu breite Gaskanäle führen jedoch zu schmalen Stegen, wodurch die elektrische Leitfähigkeit und die mechanische Stabilität der MEA verschlechtert und der Wärmeabtransport beeinträchtigt wird. In der Praxis liegen typische Kanalabmessungen bei PEM-Brennstoffzellen im Bereich von 0.4 – 4.0 mm [Barbir05]. Die hier verwendete Einzelzelle hat eine einheitliche Kanal- und Stegbreite von 1.2 mm.

3.2.5 Membran-Elektroden-Einheit (MEA)

Die Membran-Elektroden-Einheit (MEA) ist eine Verbundeinheit, die in der Minimalkonfiguration aus der Membran und den beiden katalytischen Schichten besteht; sie wird in dieser Form als Dreischicht-MEA bezeichnet. Bei einer Fünfschicht-MEA werden die Gasdiffusionsschichten zusätzlich in die Sandwich-Konstruktion integriert. Die bei den hier durchgeführten Versuchen verwendeten Nafion®- und PBI-MEAs bestehen aus fünf Schichten (siehe Abb. 3.2-1). Es gibt auch MEAs, die sogar aus sieben

Schichten bestehen; neben den katalytischen und den Gasdiffusionsschichten sind hier noch die beiden Dichtungen auf jeder Seite in der Schichtkonstruktion enthalten. Die Präparation einer MEA-Mehrschicht-Konstruktion kann z.B. durch Heißverpressung der einzelnen Schichten oder durch direktes Aufbringen der katalytischen Schicht auf die Membran erfolgen. Bei der letzteren Methode kann die Gasdiffusionsschicht dann später in einem weiteren Präparationsschritt hinzugefügt werden [Barbir05]. Wie bei der Funktionsbeschreibung der katalytischen Schicht bereits erwähnt wurde, sollte diese eng mit der Gasdiffusionsschicht und dem Elektrolyt verbunden sein. Da die Fünfschicht-MEA diese Anforderungen erfüllt, werden MEAs für PEM-Brennstoffzellen überwiegend in dieser Fünfschicht-Konstruktion als eine Einheit gefertigt. Die Dicke dieser Fünfschicht-MEAs beträgt in der Regel weniger als 1 mm.

3.2.6 Kontakt- und Endplatten

Über die Kontaktplatten wird die in der Brennstoffzelle erzeugte elektrische Leistung für den äußeren Verbraucher entnommen. Außer einer guten elektrischen Leitfähigkeit und einer mechanischen Mindestfestigkeit werden an den Plattenwerkstoff keine besonderen Anforderungen gestellt. Bei einem Brennstoffzellen-Stapel übernehmen die Bipolar-Platten diese Funktion.

Die Endplatten aus Metall bilden das strukturelle Stützgerüst für die gesamte Brennstoffzellen-Konstruktion. Weiterhin sind die Elemente zur Beheizung der Einzelzelle in die Endplatten integriert. Die Endplatten müssen deshalb eine ausreichende mechanische Festigkeit, eine gute Wärmeleitfähigkeit und eine Mindestkorrosionsbeständigkeit haben. Diese Werkstoffanforderungen werden i. A. von zahlreichen metallischen Werkstoffen, wie z. B. Edelstählen, erfüllt. Die Fixierung der MEA zwischen den Gasverteilerplatten mit definierter Flächenpressung erfolgt über Schraubverbindungen, die sich an den Endplatten befinden. Ein zu hoher Anpressdruck kann dabei die Diffusionsschichten irreversibel beschädigen, so dass der Stofftransport der Reaktionsgase zum Elektrolyt und der Abtransport des entstehenden Produktwassers behindert werden. Ein zu niedriger Anpressdruck kann dagegen zu einem größeren Kontaktwiderstand und zu einem erhöhten ionischen Widerstand in den einzelnen Schichten führen. Wie bei der Kontaktplatte, übernimmt bei einem Brennstoffzellen-Stapel die Bipolar-Platte diese Funktion.

3.3 Aufbau eines PEM-Brennstoffzellen-Stapels

Ein PEM-Brennstoffzellen-Stapel besteht bis auf die Bipolar-Platten prinzipiell aus den gleichen funktionellen Einheiten wie eine Einzel-Brennstoffzelle. Bei einer Einzelzellen-Konfiguration (wie in Abbildung 3.2-1 dargestellt) gibt es keine Bipolar-Platten; die Gasverteiler- und die End- und Kontaktplatten auf jeder Seite der Membran-Elektroden-Einheit können quasi als die zwei Hälften einer Bipolar-Platte betrachtet werden. Die Bipolar-Platten sind bei einer Mehrfachzellen- bzw. Stapel-Konfiguration (wie in Bild 3.3-1 dargestellt) in erster Linie notwendig, um die Anode einer Zelle mit der Kathode der benachbarten Zelle physikalisch und elektrisch leitend zu verbinden [Barbir05].

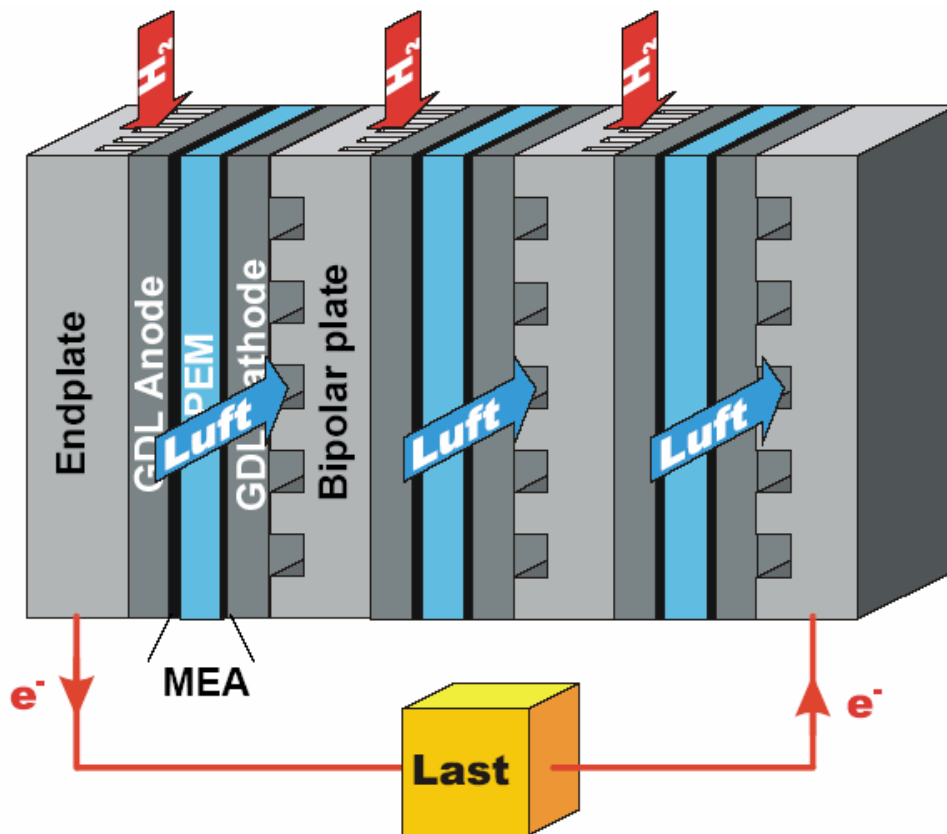


Abbildung 3.3-1: Prinzipieller Aufbau eines PEM-Brennstoffzellen-Stapels [WBZUP08]

Die Bipolar-Platten haben zusätzlich die Aufgabe, die Gase von benachbarten Zellen zu trennen und gleichzeitig die Strömungskanäle der integrierten Gasverteiler mit den Reaktionsgasen zu versorgen. Weiterhin müssen die Bipolar-Platten die bei der Reaktion in den aktiven Zellen entstehende Wärme zu den Kühlzellen ableiten und schließlich stellen die Bipolar-Platten das strukturelle Stützgerüst für den Brennstoffzellen-Stapel dar. An den Bipolar-Platten-Werkstoff stellen die Bedingungen einer hohen elek-

trischen und thermischen Leitfähigkeit bei gleichzeitiger hoher mechanischer Festigkeit und korrosiver Beständigkeit hohe Anforderungen, die sich teilweise widersprechen. Es hat sich herausgestellt, dass graphitbasierte und metallische Werkstoffe diese Anforderungen an Brennstoffzellen-Bipolar-Platten am ehesten erfüllen. In Abbildung 3.3.2 ist das Modell eines PEM-Brennstoffzellen-Stapels mit einer graphitbasierten Bipolar-Platte dargestellt:

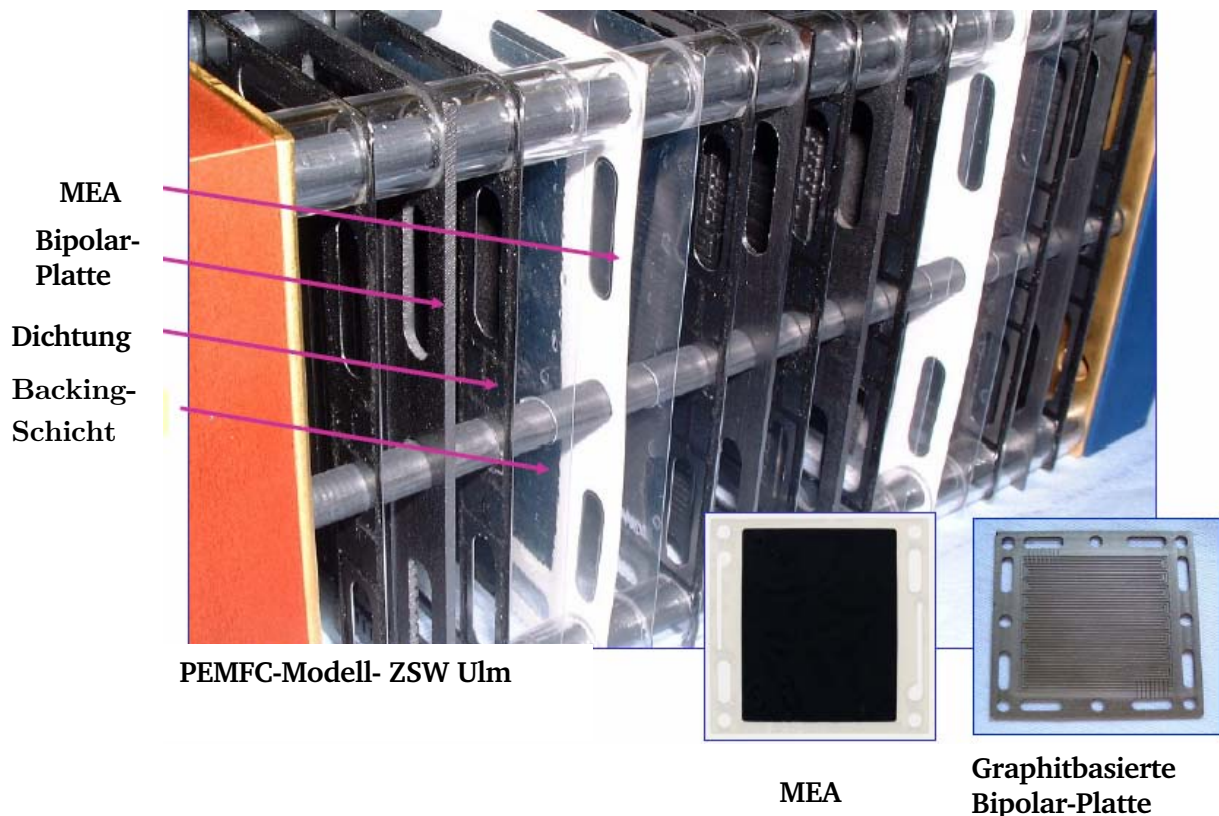


Abbildung 3.3-2: PEM-Brennstoffzellen-Stapel mit graphitbasierten Bipolar- Platten [WBZUP08]

3.4 Brennstoffzellentypen

Während alle Brennstoffzellentypen auf dem gleichen grundlegenden elektrochemischen Prinzip basieren, unterscheiden sie sich in der Art des verwendeten Elektrolyten, der in der Regel auch den Namen des jeweiligen Brennstoffzellentyps bezeichnet. Durch den Elektrolyt werden weiterhin die Arbeitstemperatur und die mobilen bzw. ionischen Ladungsträger, die für den Ladungstransport im Elektrolyt verantwortlich sind, bestimmt. Dies bedingt die Unterschiede in den verwendeten Materialien, in der Leistungscharakteristik und in der Brennstofftoleranz bei den einzelnen Brennstoff-

zellentypen. Tabelle 3.4-1 gibt einen Überblick über die charakteristischen Merkmale der verschiedenen Brennstoffzellentypen [Heinzel+06, O'Hayre+06, Kurzw03, FCHb04]:

Tab. 3.4-1: Spezifische Eigenschaften der verschiedenen Brennstoffzellentypen
 * H₂ –Reformat oder Wasserstoffreiches Gas mit CO-Verunreinigungen bis zu 1 Vol. %

	Niedertemperatur			Mitteltemperatur		Hochtemperatur	
Brennstoff-zellentyp	AFC	NT-PEMFC	DMFC	HT-PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Elektrolyt	Kalilauge 30 Gew. % KOH	Protonenleitende Membran, Nafion - basiert	Protonenleitende Membran, Nafion - basiert	Protonenleitende Membran, PBI/H ₃ PO ₄	Konz. flüssige Phosphorsäure (H ₃ PO ₄) - immobilisiert	Alkalikarbonatschmelze (Li ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃)	Yttriumstabilisiertes Zirkonoxid (ZrO ₂ /YO ₃)
Ladungs-Träger	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Betriebs-Temperatur	50-80°C	60 -90°C	70–130°C	120–180°C	180-220 °C	620 -650°C	800-1000°C
Katalysator	Platin	Platin	Platin	Platin	Platin	Nickel	Nickel-Zirkonoxid, Mischoxide
Brenngas	H ₂ - Rein	H ₂ - Rein	Methanol	H ₂ – Reformat*	H ₂ – Reformat*	H ₂ , CO ₂	H ₂ , CO, Erd-Kohle-Biogas
Oxidans	O ₂ - Rein	O ₂ , Luft	O ₂ , Luft	O ₂ , Luft	O ₂ , Luft	O ₂ , Luft	O ₂ , Luft
Elektrischer Wirkungsgrad Zelle	60 - 70%	50 - 68%	20 - 30%	50 – 68 %	55 %	65 %	60 – 65 %

Bemerkenswert in Tab. 3.4-1 ist die Tatsache, dass die HT-PEMFC im Vergleich aller Brennstoffzellentypen aufgrund ihrer Betriebstemperatur dem Mitteltemperaturbereich zugeordnet wird, obwohl die Namensbezeichnung HT eher eine Zuordnung in den Hochtemperaturbereich vermuten lassen würde. Aufgrund des verwendeten Elektrolyten, einer Protonen leitenden Membran, wäre die HT-PEMFC eher in den Niedertemperaturbereich einzuordnen. Die Tab. 3.4-1 soll diese Widersprüche in der Namensbezeichnung der HT-PEMFC verdeutlichen, um Irritationen zu vermeiden.

4 Thermodynamik und Reaktionskinetik der PEM-Brennstoffzelle

Die Funktion einer Brennstoffzelle als elektrochemischer Energiewandler wird durch die Gesetze der Thermodynamik und der Reaktionskinetik bestimmt. Da diese Zusammenhänge von fundamentaler Bedeutung für das Verständnis der Funktionsweise einer Brennstoffzelle sind – auch im Hinblick für das Verständnis der Modellierung und der numerischen Simulation - werden diese Themengebiete in einem eigenen Kapitel behandelt.

4.1 Thermodynamische und chemische Grundlagen

Eine Brennstoffzelle wandelt die in einem Brennstoff gespeicherte Energie, die auch als innere Energie U bezeichnet wird, in eine andere höherwertigere, edlere Energieform um. Regeln, die spezifizieren, wie Energie nach den beiden Hauptsätzen der Thermodynamik von einer Form in eine andere Form übertragen werden kann, führen zur Definition von thermodynamischen Potenzialen. Die innere Energie hängt nach folgender Fundamentalgleichung von der Entropie S und dem Volumen V ab [AtkPaul02]:

$$dU = T dS - p dV \quad (4.1-1)$$

Die innere Energie ist damit eine Funktion der unabhängigen Variablen S und V , die zu den abhängigen Variablen T und p in folgenden Beziehungen stehen:

$$\left(\frac{dU}{dS} \right)_V = T \quad (4.1-2)$$

und

$$\left(\frac{dU}{dV} \right)_S = -p \quad (4.1-3)$$

Da S und V experimentell sehr schwierig zu bestimmen sind, benötigt man Größen, die leichter messbar sind; dies sind T und p . Dies erfordert jedoch die Definition eines weiteren thermodynamischen Potenzials $G(T,p)$ mit T und p als unabhängigen Variablen, das äquivalent zu U ist:

$$G = U - \left(\frac{dU}{dS} \right)_V \cdot S - \left(\frac{dU}{dV} \right)_S \cdot V \quad (4.1-4)$$

Unter Berücksichtigung der Gleichungen (4.1-6) und (4.1-7) folgt dann

$$G = U - T \cdot S + p \cdot V \quad (4.1-5)$$

Dieses thermodynamische Potenzial G wird als Gibbsche Enthalpie oder Freie Reaktionsenthalpie bezeichnet.

Nach Differenzieren und unter Berücksichtigung von Gleichung (4.1-1) erhält man dann für ein geschlossenes System ohne Volumenänderungsarbeit bei konstanter Zusammensetzung [AtkPaul02]:

$$dG = -S dT + V dp \quad (4.1-6)$$

Bei konstantem Druck reduziert sich Gleichung (4.1-6) dann zu

$$dG = -S dT \quad (4.1-7)$$

Analog kann man ein weiteres thermodynamisches Potenzial $H(S,p)$ mit S und p als unabhängigen Variablen definieren, das ebenfalls äquivalent zu U ist:

$$H = U - \left(\frac{dU}{dV} \right)_S \cdot V \quad (4.1-8)$$

Mit Gleichung (4.1-3) ergibt sich dann

$$H = U + p V \quad (4.1-9)$$

Dieses thermodynamische Potenzial H wird als Enthalpie bezeichnet. Differenziert man diesen Ausdruck und berücksichtigt wiederum Gleichung (4.1-1) so erhält man für die Enthalpieänderung eines Systems:

$$dH = T dS + V dp \quad (4.1-10)$$

Bei konstantem Druck reduziert sich Gleichung (4.1-10) zu

$$dH = T dS \quad (4.1-11)$$

Diese Enthalpie, die auch als Reaktionsenthalpie oder Reaktionswärme bezeichnet wird, stellt die maximal mögliche mögliche Wärmemenge dar, die man aus einem Brennstoff durch eine chemische Reak-

tion gewinnen kann. Da nur ein Teil dieser Reaktionsenthalpie in nutzbare Arbeit umgewandelt werden kann, muss die Gibbsche oder Freie Enthalpie der Reaktion bestimmt werden, die die gesamte verfügbare Energie beinhaltet, die in Nutzarbeit umgewandelt werden kann. Die Gibbsche Enthalpie kann dabei als Nettoenergie betrachtet werden, die ein System benötigt, um ein System und den Raum dafür zu schaffen bzw. zu bilden abzüglich der Energie, die von der Umgebung aufgrund spontaner Wärmeübertragung erhalten wird. Die Gibbsche oder Freie Enthalpie stellt somit das ausbeutbare Energie- oder Arbeitspotenzial eines Systems dar [O'Hayre+06].

Der Zusammenhang zwischen G und H ergibt sich aus den Gleichungen (4.1-5) und (4.1-9):

$$G = H - T \cdot S \quad (4.1-12)$$

Nach Differenzieren folgt [AtkPaul02]:

$$dG = dH - T dS - S dT \quad (4.1-13)$$

Bei konstanter Temperatur reduziert sich Gleichung (4.1-13) zu:

$$dG = dH - T dS \quad (4.1-14)$$

Bei reversibler Wärmeübertragung Q_{rev} unter isothermen Bedingungen folgt dann:

$$dG = dH - T dS = dH - dQ_{\text{rev}} \quad (4.1-15)$$

oder in molaren Quantitäten ausgedrückt:

$$\Delta g_R = \Delta h_R - T \Delta s_R = \Delta h_R - \Delta Q_{\text{rev}} \quad (4.1-16)$$

Die molare Gibbsche Enthalpie oder Freie Reaktionsenthalpie Δg_R entspricht dabei der maximalen Nutzarbeit, die von einer Brennstoffzelle durch Umwandlung der im Brennstoff enthaltenen chemischen Energie geliefert werden kann. Für isotherme Reaktionen kann so mit Gleichung (4.1-16) Δg_R als Funktion von Δh_R und Δs_R bestimmt werden. Gleichung (4.1-16) kann jedoch auch zur Bestimmung von Δg_R -Werten bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen verwendet werden, solange die Temperatur während des Prozesses konstant bleibt. Δg_R -Werte bei unterschiedlichen konstanten Reaktionstemperaturen können entsprechend verrechnet werden.

Wenn die freien Bildungsenthalpien Δg_B der Produkte und Edukte einer chemischen Reaktion bekannt sind, kann Δg_R auch mittels der stöchiometrischen Koeffizienten ν_i berechnet werden:

$$\Delta g_R = \sum_i \nu_i \cdot g_{B,i} \quad (4.1-17)$$

4.1.1 Theoretische reversible und thermoneutrale Zellspannung

Ausgehend von der Definition der Freien Enthalpie nach Gleichung (4.1-5) erhält man durch Differenzieren folgenden Ausdruck [AtkPaul02]:

$$dG = dU - T dS - S dT + p dV + V dp \quad (4.1-18)$$

Für die Änderung der Inneren Energie dU eines geschlossenen Systems folgt nach den Gleichungen (4.1-1) und (4.1-4):

$$dU = T dS - dW = T dS - (p dV + dW_{\text{elektrisch}}) \quad (4.1-19)$$

Die Änderung der inneren Energie dU eines geschlossenen Systems entspricht somit der zugeführten Wärme $T dS$ abzüglich der vom System verrichteten Arbeit dW . Die vom System verrichtete Arbeit besteht aus der mechanischen Volumenänderungsarbeit $p dV$ und der elektrischen Arbeit $dW_{\text{elektrisch}}$. Durch Einsetzen von Gleichung (4.1-19) in (4.1-18) erhält man dann den Zusammenhang zwischen der Gibbschen Enthalpie und der elektrischen Arbeit [O'Hayre+06]:

$$dG = -S dT + V dp - dW_{\text{elektrisch}} \quad (4.1-20)$$

Für einen Prozess mit konstantem Druck und konstanter Temperatur vereinfacht sich Gleichung (4.1-20) dann zu:

$$dG = -dW_{\text{elektrisch}} \quad (4.1-21)$$

Somit ist die maximale elektrische Nutzarbeit, die eine Brennstoffzelle bei konstanter Temperatur und konstantem Druck leisten kann, durch die negative Gibbsche Enthalpiedifferenz $-dG$ gegeben. Aus Gleichung (4.1-21) folgt dann für eine Reaktion unter Verwendung molarer Quantitäten:

$$W_{\text{elektrisch}} = -\Delta g_R \quad (4.1-22)$$

Die in einem System wie einer Brennstoffzelle verrichtete elektrische Arbeit entspricht der Bewegung einer Ladung Q aufgrund einer Potenzial- bzw. Spannungsdifferenz E nach folgender Gleichung:

$$W_{\text{elektrisch}} = Q \cdot E \quad (4.1-23)$$

Die gesamte Ladungsmenge, die pro Mol verbrauchtem H_2 in der Brennstoffzellenreaktion nach den Gleichungen (3.1-1 – 3.1-3) entsteht, entspricht dem Produkt aus der Anzahl der an der Reaktion beteiligten Elektronen n , der Avogadro-Zahl N_A , und der Elementarladung eines Elektrons e :

$$Q = n \cdot e \cdot N_A = n \cdot F \quad (4.1-24)$$

N_A und e können dabei zur Faraday-Konstanten F zusammengefasst werden.

Die Kombination der Gleichungen (4.1-22), (4.1-23) und (4.1-24) ergibt dann die maximale elektrische Arbeit, die von einer Brennstoffzelle geliefert werden kann [O'Hayre+06]:

$$\Delta g_R = -n \cdot F \cdot E_{\text{rev}} \quad (4.1-25)$$

E_{rev} entspricht dabei in Gleichung (4.1-25) der reversiblen Spannung oder der Leerlaufspannung; dies ist die von einer Brennstoffzelle im thermodynamischen Gleichgewicht erzeugte Spannung, bei dem kein Strom aus der Zelle entnommen wird. Die Umstellung von Gleichung (4.1-25) nach E_{rev} unter Berücksichtigung von Standardbedingungen ergibt dann:

$$E_{\text{rev}}^0 = \frac{-\Delta g_R^0}{n \cdot F} \quad (4.1-26)$$

Mit $\Delta g_R^0 = -237.34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ für die elektrochemische Reaktion einer Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle unter Standardbedingungen²⁰ (siehe Anhang A 1.1) lässt sich die reversible Zellspannung E_{rev}^0 berechnen:

$$E_{\text{rev}}^0 = \frac{-\Delta g_R^0}{n \cdot F} = \frac{237.340 \text{ kJ mol}^{-1}}{2 \cdot 96.485 \text{ As mol}^{-1}} = 1.23 \text{ V} \quad (4.1-27)$$

²⁰ Standardbedingungen entsprechen 25°C bzw. 298.15 K und 1 atm = 1.01325 bar.

Gleichung (4.1-27) gilt unter der Annahme, dass das gebildete Wasser in flüssiger Form vorliegt. Der berechnete Spannungswert von 1.23 V entspricht genau der Differenz der Standardpotenziale von Wasserstoff und Sauerstoff aus der elektrochemischen Spannungsreihe. Bei Reaktionstemperaturen über 100 °C und atmosphärischen Druckbedingungen bildet sich dampfförmiges Produktwasser und die freie Reaktionsenthalpie verringert sich auf $\Delta g_R = -228.57 \text{ kJ mol}^{-1}$; die reversible Zellspannung beträgt dann nur noch 1.185 V.

Wenn man in Gleichung (4.1-27) Δg_R durch die Reaktionsenthalpie Δh_R ersetzt, so erhält man die *thermoneutrale* oder *enthalpische Zellspannung* E_{th} , die eine wichtige Kenngröße beim Vergleich der Brennstoffzelle mit Wärmekraftmaschinen ist [Kurzwo03]:

$$E_{th} = \frac{-\Delta h_R^0}{n \cdot F} \quad (4.1-28)$$

Es muss allerdings beachtet werden, ob für die Berechnung von E_{th} der *obere* oder der *untere Heizwert* von Wasserstoff verwendet wird. Der obere Heizwert (Brennwert) berücksichtigt die Kondensationswärme, die beim Phasenübergang vom dampfförmigen zum flüssigen Wasser frei wird, während der untere Heizwert um diesen Wärmeanteil vermindert ist. Bei Niedertemperatur-Brennstoffzellen, bei denen das Produktwasser flüssig vorliegt, wird der obere Heizwert H_o ($\Delta H_o^0 = 286.01 \text{ kJ/mol}$) verwendet und es ergibt sich nach Gleichung (4.1-28) eine enthalpische Zellspannung von $U_{th,o} = 1.48 \text{ V}$. Bei Mittel- und Hochtemperatur-Brennstoffzellen fällt das Produktwasser gasförmig an und folglich wird für die Bestimmung von E_{th} der untere Heizwert H_u ($\Delta H_u^0 = 241.98 \text{ kJ/mol}$) von Wasserstoff verwendet; die enthalpische oder thermoneutrale Zellspannung ist hier mit $U_{th,u} = 1.25 \text{ V}$ entsprechend kleiner.

Die enthalpische Zellspannung ist ein rein theoretischer Spannungswert, der selbst im stromlosen Zustand nicht erreicht werden kann. Die reversible Zellspannung stellt die im Idealfall maximal erreichbare Brennstoffzellenspannung dar; doch auch dieser Höchstwert wird im stromlosen Ruhezustand nicht erreicht. Ursache dafür ist die Ausbildung eines Mischpotenzials an der Kathode, das sich auf Grund der Reduktion von Sauerstoff und der gleichzeitigen Oxidation von Platin und Verunreinigungen ausbildet.

4.1.2 Temperaturabhängigkeit der idealen reversiblen Zellspannung

Die Änderung der idealen reversiblen Zellspannung mit der Temperatur erhält man durch Kombination der Gleichungen (4.1-1) und (4.1-6), die die innere Energie U und die Freie Enthalpie in differentieller Form beschreiben. Unter der Annahme konstanten Druckes erhält man folgenden Ausdruck mit der Temperatur T als Differentiationsvariablen [AtkPaul02]:

$$\left(\frac{dG}{dT} \right)_p = -S \quad (4.1-29)$$

Das Einsetzen von molaren Größen in Gleichung (4.1-29) führt dann zu:

$$\left(\frac{d(\Delta g)}{dT} \right)_p = -\Delta s \quad (4.1-30)$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung (4.1-25) ergibt sich dann ein Ausdruck, der die Änderung der reversiblen Zellspannung mit der Temperatur bei konstantem Druck beschreibt:

$$\left(\frac{dE_{\text{rev}}}{dT} \right)_p = \frac{\Delta s}{n F} \quad (4.1-31)$$

Nach Integration erhält man die temperaturabhängige reversible Zellspannung:

$$E_{\text{rev}}(T) = E_{\text{rev}}^0 + \frac{\Delta s}{n F} (T - T_0) \quad (4.1-32)$$

Dabei wird mit guter Näherung angenommen, dass Δs im betrachteten Intervall temperaturunabhängig ist. Werden genauere Werte benötigt, so können diese mit entsprechenden Polynomansätzen für die temperaturabhängige spezifische Wärmekapazität von Δs berechnet werden (siehe Anhang A.1.1).

Für eine $\text{H}_2\text{-O}_2$ -Brennstoffzelle, bei der das Produktwasser gasförmig vorliegt (unterer Heizwert), ergibt sich für die Gesamt-Brennstoffzellenreaktion nach Gleichung (3.1-3) ein Δs_R von $-44.34 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (siehe Anhang A 1.1). Für flüssiges Produktwasser entsprechend dem oberen Heizwert ergibt sich für die gleiche Reaktion ein Δs_R von $-163.23 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Die Änderung der temperaturabhängigen reversiblen Zellspannung bezogen auf den unteren Heizwert kann so näherungsweise nach folgender

Gleichung bestimmt werden:

$$E_{\text{rev}}(T) = E_{\text{rev}}^0 + \frac{-44.34 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}{2 \cdot 96485 \text{ As mol}^{-1}} (T - T_0) = E_{\text{rev}}^0 - (2.30 \times 10^{-4} \frac{\text{V}}{\text{K}}) \cdot (T - T_0) \quad (4.1-33)$$

Da Δs_R negativ ist, nimmt $E_{\text{rev}}(T)$ theoretisch nach Gleichung (4.1-33) mit steigender Temperatur ab; die Abnahme beträgt ca. 2.3 mV pro 10 °C Temperaturerhöhung. Tatsächlich steigt die Zellspannung im praktischen Betrieb jedoch mit zunehmender Temperatur an. Dies liegt darin begründet, dass die kinetischen Verluste mit steigender Temperatur abnehmen; die Anoden- und vor allem die Kathodenreaktion laufen bei höheren Temperaturen schneller ab. Auch der Stofftransport verbessert sich mit steigender Temperatur. Die Brennstoffzellen-Spannung und damit die Leistung nehmen mit steigender Temperatur zu, obwohl die thermodynamische reversible Spannung abnimmt.

4.1.3 Druck- und Konzentrationsabhängigkeit der reversiblen Zellspannung – Nernst-Gleichung

Wie bei der Temperatur kann auch die Abhängigkeit der idealen reversiblen Zellspannung vom Druck in der Brennstoffzelle berechnet werden. Ausgehend von Gleichung (4.1-6), die die Freie Enthalpie bzw. Gibbsche Enthalpie in differentieller Form beschreibt, kann für den Fall konstanter Temperatur folgender Ausdruck hergeleitet werden [AtkPaul02]:

$$\left(\frac{dG}{dp} \right)_T = V \quad (4.1-34)$$

Die Verwendung von molaren Größen führt dann zu

$$\left(\frac{d(\Delta g)}{dp} \right)_T = \Delta v \quad (4.1-35)$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung (4.1-25) erhält man dann einen Ausdruck, der die Abhängigkeit der reversiblen Zellspannung vom Betriebsdruck beschreibt:

$$\left(\frac{dE_{\text{rev}}}{dp} \right)_T = - \frac{\Delta v}{n F} \quad (4.1-36)$$

Nach Gleichung (3.4-36) ist die Änderung der reversiblen Zellspannung mit dem Druck von der Volumenänderung der Reaktion abhängig. Bei einer Reaktion mit negativer Volumenänderung – es werden weniger Produkte erzeugt als Edukte verbraucht werden – steigt die Zellspannung mit zunehmendem Druck an. Nach dem Le Chatelier-Prinzip begünstigt die Erhöhung des Druckes in einem System die Reaktionsrichtung, die den Druck im System abbaut.

Unter der Annahme idealen Verhaltens der beteiligten Gase gilt das Gesetz idealer Gase:

$$p \cdot V_R = n_g \cdot R \cdot T \quad (4.1-37)$$

Da im Allgemeinen nur Gase einen nennenswerten Beitrag zur Volumenänderung leisten, kann Gleichung (4.1-37) in Gleichung (4.1-36) eingesetzt werden und man erhält einen Ausdruck zur Berechnung der Druckabhängigkeit der reversiblen Zellspannung [O'Hayre+06]:

$$\left(\frac{dE_{\text{rev}}}{dp} \right)_T = - \frac{\Delta n_g \cdot R \cdot T}{n \cdot F \cdot p} = - \frac{\Delta v}{n \cdot F} \quad (4.1-38)$$

Sowohl Druck als auch Temperatur haben nur einen minimalen Einfluss auf die Änderung der reversiblen Zellspannung.

Die Änderung der idealen reversiblen Zellspannung mit der Konzentration kann mit Hilfe des *chemischen Potentials* der an der Reaktion beteiligten Komponenten bzw. Spezies bestimmt werden. Jeder Komponente bzw. Spezies i wird dabei ein chemisches Potenzial μ_i^α in der Phase α zugewiesen, das ein Maß für die Änderung der Gibbschen bzw. Freien Enthalpie $(\partial g / \partial n_i)_{T,P,n_{j \neq i}}$ bei infinitesimaler Größenzunahme der Spezies i ist, während Temperatur, Druck und die Größen aller anderen Spezies im System konstant bleiben:

$$\mu_i^\alpha = \left(\frac{\partial g}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (4.1-39)$$

Durch die Veränderung der Mengen und damit der Konzentrationen der an der Reaktion beteiligten Spezies in einer Brennstoffzelle wird die Freie Reaktionsenthalpie des Systems ebenfalls verändert. Dies führt zu einer Änderung der reversiblen Zellspannung. Das chemische Potenzial der Spezies μ_i steht dabei über die Aktivität a_i nach folgender Gleichung in Beziehung zur jeweiligen Konzentration [HaVi05]:

$$\mu_i = \mu_i^0 + R T \ln a_i \quad (4.1-40)$$

μ_i^0 ist dabei das Chemische Referenzpotenzial der Spezies i unter Standardbedingungen. Die Aktivität einer Spezies hängt von ihren chemischen Eigenschaften ab. So ist z.B. die Aktivität für ein ideales Gas mit dem Partialdruck P_i (mit P^0 als Standarddruck von 1 bar) wie folgt definiert:

$$a_i = \frac{P_i}{P^0} \quad (4.1-41)$$

Durch Kombination der Gleichungen (4.1-39) und (4.1-40) erhält man eine Berechnungsgleichung, mit der die Änderungen der Freien GIBBSschen Enthalpie für ein System mit i Spezies bestimmt werden kann:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i = \sum_i (\mu_i^0 + R T \ln a_i) dn_i \quad (4.1-42)$$

Die Gesamt-Brennstoffzellenreaktion einer H_2 - O_2 -Brennstoffzelle nach Gleichung (3.1-3) hat die allgemeine Form:



A und B sind dabei die Edukte und C das gebildete Produkt. Auf der molaren Basis von Spezies A (der stöchiometrische Koeffizient der Spezies A wird auf $a = 1$ gesetzt) kann die Freie Reaktionsenthalpie Δg_R für diese Reaktion aus den chemischen Potenzialen der verschiedenen beteiligten Spezies unter der Annahme einer einphasigen Reaktion berechnet werden:

$$\Delta g_R = (c \cdot \mu_C^0) - (1 \cdot \mu_A^0 + b \cdot \mu_B^0) + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{a_C^c}{a_A^1 \cdot a_B^b} \right) \quad (4.1-44)$$

Die Terme, die das Chemische Standardpotenzial μ_i^0 enthalten, werden dabei zum Ausdruck Δg_R^0 zusammengefasst, der die Änderung der molaren Freien Reaktionsenthalpie im Standardzustand darstellt. Dadurch vereinfacht sich Gleichung (4.1-44) zu

$$\Delta g_R = \Delta g_R^0 + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{a_C^c}{a_A^1 \cdot a_B^b} \right) \quad (4.1-45)$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung (4.1-25) erhält man eine Berechnungsgleichung zur Bestimmung

der reversiblen Zellspannung in Abhängigkeit von der Aktivität der einzelnen Spezies:

$$E_{\text{rev}} = E_{\text{rev}}^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \left(\frac{a_{\text{C}}^c}{a_{\text{A}}^a \cdot a_{\text{B}}^b} \right) \quad (4.1-46)$$

Für ein System mit einer beliebigen Anzahl von Edukt- und Produkt-Spezies kann Gleichung (4.1-46) in allgemeiner Form geschrieben werden:

$$E_{\text{rev}} = E_{\text{rev}}^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \left(\frac{\prod a_{\text{Produkte}}^{v_i}}{\prod a_{\text{Edukte}}^{v_i}} \right) \quad (4.1-47)$$

Diese Gleichung wird als *Nernst-Gleichung* bezeichnet und beschreibt, wie sich die reversible elektrochemische Zellspannung als Funktion der Spezieskonzentration ändert. Diese Gleichung ist das zentrale Element der Brennstoffzellen-Thermodynamik. Mit der Nernst-Gleichung (4.1-47) kann so die Auswirkung von Druckänderungen auf die reversible Zellspannung berechnet werden und sie ersetzt Gleichung (4.1-38), aber sie berücksichtigt nicht vollständig die Auswirkung von Temperaturänderungen. Wenn $T \neq T_0$ ist, sollte E_{rev}^0 durch $E_{\text{rev}}(T)$ in Gleichung (4.1-47) ersetzt werden. $E_{\text{rev}}(T)$ kann dabei nach folgender Gleichung bestimmt werden:

$$E_{\text{rev}}(T) = E_{\text{rev}}^0 + \frac{\Delta g_{\text{R}}}{n \cdot F} (T - T_0) \quad (4.1-48)$$

Mit H_2 als Spezies A mit $a = 1$, O_2 als Spezies B mit $b = 1/2$ und H_2O als Spezies C mit $c = 1$ erhält man dann nach Gleichung (4.1-46) für die Gesamt-Brennstoffzellenreaktion einer H_2 - O_2 -Brennstoffzelle ($\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$):

$$E_{\text{rev}} = E_{\text{rev}}^0 - \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln \left(\frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{H}_2} \cdot a_{\text{O}_2}^{1/2}} \right) \quad (4.1-49)$$

bzw.

$$E_{\text{rev}} = E_{\text{rev}}^0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln \left(\frac{a_{\text{H}_2} \cdot a_{\text{O}_2}^{1/2}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad (4.1-50)$$

Da sich die an dieser Reaktion beteiligten Gase H_2 und O_2 ideal verhalten, können deren Aktivitäten durch deren dimensionslose Partialdrücke nach Gleichung (4.1-41) ersetzt werden. Gleichung (4.1-48)

ändert sich dann wie folgt [LarDi03]:

$$E_{\text{rev}} = E_{\text{rev}}^0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln \left(\frac{\frac{P_{\text{H}_2}}{P^0} \cdot \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P^0} \right)^{1/2}}{\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P^0}} \right) \quad (4.1-51)$$

Bei $P^0 = 1\text{bar}$ und P_i als Partialdruck der jeweiligen Komponente in bar mit

$$P_i^* = \frac{P_i}{P^0} \quad (4.1-52)$$

kann Gleichung (4.1-54) mit dimensionslosen Partialdrücken wie folgt vereinfacht werden:

$$E_{\text{rev}} = E_{\text{rev}}^0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln \left(\frac{P_{\text{H}_2}^* \cdot P_{\text{O}_2}^{* 1/2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^*} \right) \quad (4.1-53)$$

Wenn die Brennstoffzelle unter 100 °C betrieben wird, entsteht das Produktwasser in flüssiger Form und $a_{\text{H}_2\text{O}}$ und damit $P_{\text{H}_2\text{O}}^*$ können auf 1 gesetzt werden. Dies ergibt dann folgende Berechnungsgleichung zur Bestimmung der konzentrationsabhängigen reversiblen Zellspannung einer $\text{H}_2\text{-O}_2$ -Brennstoffzelle:

$$E_{\text{rev}} = E_{\text{rev}}^0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln \left(P_{\text{H}_2}^* \cdot P_{\text{O}_2}^{* 1/2} \right) \quad (4.1-54)$$

bzw.

$$E_{\text{rev}} = 1.23 + 0.0000431 \cdot T \cdot \ln \left(p_{\text{H}_2}^* \cdot p_{\text{O}_2}^{* 1/2} \right) \quad (4.1-55)$$

Aus Gleichung (4.1-56) bzw. (4.1-57) folgt, dass die Erhöhung der Gas-Partialdrücke der Edukte zu einem Anstieg der reversiblen Zellspannung führt. Da der Druckterm in einem logarithmischen Ausdruck enthalten ist, ist der Spannungsanstieg jedoch nur gering. Bei einer Druckerhöhung um 3 bar ergibt sich für eine bei Raumtemperatur betriebene $\text{H}_2\text{-O}_2$ -Brennstoffzelle nach Gleichung (4.1-57) bzw. (4.1-58) nur ein idealer thermodynamischer Spannungsgewinn von ca. 11 mV. Viel wichtiger ist der Spannungsverlust, den man in Kauf nehmen muss, wenn man Luft anstatt reinem Sauerstoff verwendet:

$$E_{\text{rev}} = 1.23 + \left[\frac{8.314 \cdot 298.15}{2 \cdot 96485} \ln \left(1 \cdot 0.21^{1/2} \right) \right] = 1.22 \text{ V} \quad (4.1-56)$$

Eine bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck betriebene $\text{H}_2\text{-O}_2$ -Brennstoffzelle hat aus thermodynamischer Sicht bei der Verwendung von Luft nur einen theoretischen Spannungsverlust von ca. 10 mV. Allerdings muss beachtet werden, dass sich im Luftbetrieb kinetische Faktoren nachteilig auswirken können.

4.1.4 Elektrochemischer Potenzialausgleich

Wenn dieselbe chemische Spezies in einer Zelle mit unterschiedlichen Konzentrationen an beiden Elektroden vorhanden ist, die durch eine Membran-Elektroden-Einheit getrennt werden, entwickelt eine derartige Zelle auf Grund der Konzentrationsunterschiede eine Spannung. Diese Spannung entsteht, weil das chemische Potenzial der Spezies auf der einen Seite der Membran extrem unterschiedlich zum Potenzial auf der anderen Seite der Membran ist. Durch die Differenz des chemischen Potenzials entsteht ein elektrisches Potenzial, das die Unterschiede im chemischen Potenzial ausgleicht. Dieses elektrische Potenzial ist genauso groß wie das chemische Potenzial; es ist diesem aber entgegen gerichtet. Das Konzept des gegenseitigen Ausgleichs von chemischem und elektrischem Potenzial zur Aufrechterhaltung des thermodynamischen Gleichgewichts wird in einer Größe zusammengefasst, die als *Elektrochemisches Potenzial* bezeichnet wird [HaVi05]:

$$\mu_i^* = \mu_i + z_i \cdot F \cdot \varphi_i \quad (4.1-57)$$

Dabei ist μ_i^* das elektrochemische Potenzial der Spezies i, μ_i das chemische Potenzial der Spezies i, n_i ist die Ladungszahl der Spezies i und φ_i ist das von der Spezies i erfahrene elektrische Potenzial. Im Gleichgewicht muss die Netto-Änderung des elektrochemischen Potenzials der Spezies, die am System beteiligt sind, Null sein, d. h. das elektrochemische und das chemische Potenzial gleichen sich gegenseitig aus. Die folgende Reaktionsgleichung beschreibt diesen Sachverhalt [O'Hayre+06]:

$$\left(\sum_i \nu_i \mu_i \right)_{\text{Produkte}} = - \left(\sum_i \nu_i \mu_i \right)_{\text{Edukte}} = - n_i \cdot F \cdot \Delta \varphi_i \quad (4.1-58)$$

Dies entspricht Gleichung (4.1-25) für die Freie Reaktionsenthalpie. Nach entsprechenden Umformungen, analog zu den Gleichungen (4.1-42) – (4.1-45) für das chemische Potenzial, erhält man die Nernst-Gleichung auf Basis des elektrochemischen Potenzials [HaVi05]:

$$\mu_i^* = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln a_i + n_i \cdot F \cdot \varphi_i = 0 \quad (4.1-59)$$

Die Berechnung der Differenz des elektrochemischen Potentials für die Elektronen an der Kathode gegenüber der Anode ($\Delta\phi_e$) ergibt das Zellpotential E . Wenn n Mol Elektronen pro Mol einer chemischen Reaktion von der Anode zu Kathode wandern, erhält man die Nernst-Gleichung analog zu Gleichung (4.1-47) :

$$\Delta\phi_{e^-} = E_{\text{rev}} = -\frac{\Delta g_R^0}{n \cdot F} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{\prod a_{\text{Produkte}}^{v_i}}{\prod a_{\text{Reaktanten}}^{v_i}} = E_{\text{rev}}^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{\prod a_{\text{Produkte}}^{v_i}}{\prod a_{\text{Reaktanten}}^{v_i}} \quad (4.1-60)$$

4.1.5 Brennstoffzellen-Wirkungsgrad

Der Wirkungsgrad einer Vorrichtung bzw. Anlage zur Energieumwandlung ist allgemein als das Verhältnis von verfügbarer bzw. nutzbarer Energie zu der gesamten zugeführten Energie definiert. Bei einer $\text{H}_2\text{-O}_2$ -Brennstoffzelle entspricht die maximal nutzbare Energie, die in Arbeit umgewandelt werden kann, der Freien oder Gibbschen Enthalpie und die insgesamt zugeführte Energie entspricht der Brennstoffenthalpie von Wasserstoff. Daraus lässt sich der *reversible* oder *ideale thermodynamische Wirkungsgrad* einer Brennstoffzelle berechnen [Kurz03]:

$$\eta_{\text{rev}} = \frac{\Delta g_R}{\Delta h_R} \quad (4.1-61)$$

Bei der Berechnung von η_{rev} muss wiederum beachtet werden, ob der untere H_u oder der obere Heizwert H_o von Wasserstoff verwendet wird. Für eine $\text{H}_2\text{-O}_2$ -Brennstoffzelle unter Standardbedingungen ergeben sich so folgende ideale reversible Wirkungsgrade η_{rev} [Barbir05]:

$$\eta_{\text{rev}, H_o} = \frac{\Delta g_{R, H_o}^0}{\Delta h_{R, H_o}^0} = \frac{237.34 \text{ kJ mol}^{-1}}{286.01 \text{ kJ mol}^{-1}} = 83.0 \% \quad (4.1-62)$$

$$\eta_{\text{rev}, H_u} = \frac{\Delta g_{R, H_u}^0}{\Delta h_{R, H_u}^0} = \frac{228.74 \text{ kJ mol}^{-1}}{241.98 \text{ kJ mol}^{-1}} = 94.5 \% \quad (3.4-63)$$

Der ideale thermodynamische Wirkungsgrad lässt sich auch aus dem Verhältnis der reversiblen Zellspannung E_{rev}^0 und der enthalpischen Zellspannung E_{th} bestimmen:

$$\eta_{\text{rev}} = \frac{E_{\text{rev}}^0}{E_{\text{th}}} \quad (4.1-64)$$

Wärmekraft- bzw. Verbrennungskraftmaschinen unterliegen dem *Carnot*-Wirkungsgrad, der von der oberen Systemtemperatur T_O und der Umgebungstemperatur T_U abhängt:

$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_U}{T_O} \quad (4.1-65)$$

Der Carnot-Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine steigt mit zunehmender Temperatur. Im Gegensatz dazu nimmt der reversible Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle mit steigender Temperatur ab. Brennstoffzellen haben deshalb einen entscheidenden Vorteil im thermodynamischen idealen Wirkungsgrad, den sie aber bei höheren Temperaturen wieder verlieren. Im realen Betrieb einer Brennstoffzelle verschlechtert sich der ideale reversible Wirkungsgrad zusätzlich durch Spannungs-, Strom-, Brennstoffnutzungs- und Heizwert-Verluste. Der reale Brennstoffzellen-Wirkungsgrad η_{real} ist das Produkt aus dem idealen Wirkungsgrad η_{rev} , dem Spannungs-Wirkungsgrad η_{Spannung} , dem Strom-Wirkungsgrad η_{I} , dem Brennstoffnutzungs-Wirkungsgrad $\eta_{\text{Brennstoff}}$ und dem Heizwert-Wirkungsgrad η_{Heizwert} [Kurzwo3]:

$$\eta_{\text{real}} = \eta_{\text{rev}} \cdot \eta_{\text{Spannung}} \cdot \eta_{\text{Strom}} \cdot \eta_{\text{Brennstoff}} \cdot \eta_{\text{Heizwert}} \quad (4.1-66)$$

Der ideale reversible Wirkungsgrad wurde bereits erläutert. Der Spannungs-Wirkungsgrad berücksichtigt die inneren Verluste, die auf Grund irreversibler kinetischer Effekte bei der Elektrokatalyse und im Elektrolyt in der Brennstoffzelle entstehen. Der Spannungs-Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle ist das Verhältnis von realer Betriebsspannung $E(I)$ zur reversiblen thermodynamischen Spannung E_{rev}^0 :

$$\eta_{\text{Spannung}} = \frac{\text{tatsächliche Zellspannung}}{\text{reversible Zellspannung}} = \frac{E(I)}{E_{\text{rev}}^0} = \frac{-n \cdot F \cdot E(I)}{\Delta g_R} < 1 \quad (4.1-67)$$

Für tatsächliche Betriebsspannungen von 0.6 – 0.8 V ergeben sich so für eine Brennstoffzelle Spannungs-Wirkungsgrade von 0.49 – 0.65. Die reale Betriebsspannung hängt dabei von der Höhe des aus der Brennstoffzelle entnommenen Stroms in einer Form ab, die auch als Stromdichte-Spannungs- bzw. Spannungs-Stromdichte-Kennlinie oder Polarisationskurve bezeichnet und in Abschnitt 4.2.6 noch näher erläutert wird.

Das Produkt aus idealem und Spannungs-Wirkungsgrad wird als Lastwirkungsgrad η_{Last} bezeichnet. Damit kann der Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle in einem bestimmten Betriebspunkt, der durch die vorhandene Zellspannung E und den Strom I charakterisiert ist, bestimmt werden [Kurzwo3]:

$$\eta_{\text{Last}} = \frac{\text{elektrische Nutzarbeit}}{\text{Reaktionsenthalpie}} = \eta_{\text{rev}} \cdot \eta_{\text{Spannung}} = \frac{-n \cdot F \cdot E(I)}{\Delta h_{\text{R}}^0} = \frac{E(I)}{\frac{-\Delta h_{\text{R}}^0}{n \cdot F}} \quad (4.1-68)$$

Gemäß der Definition für die enthalpische Zellspannung nach Gleichung (4.1-32) ergeben sich so mit dem unteren und den oberen Heizwert von Wasserstoff folgende Berechnungsgleichungen für η_{Last} :

$$\eta_{\text{Last}, \text{H}_u} = \frac{E(I)}{1.25 \text{ V}} \quad (4.1-69)$$

$$\eta_{\text{Last}, \text{H}_o} = \frac{E(I)}{1.48 \text{ V}} \quad (4.1-70)$$

Der Strom-Wirkungsgrad ist ein Maß für die Effektivität der Stromerzeugung bei vorgegebener Zellspannung. Der tatsächliche von der Brennstoffzelle erzeugte Strom einschließlich aller chemischen und elektrochemischen Nebenreaktionen (abhängig vom Stoffmengenstrom der Reaktanden-Komponente N_i) wird dabei auf den maximalen theoretischen Stromwert nach dem FARADAYschen Gesetz bezogen:

$$\eta_{\text{Strom}} = \frac{\text{tatsächlicher Zellstrom}}{\text{theoretischer Zellstrom}} = \frac{I}{I_{\text{max}}} = \frac{I}{n \cdot F \cdot N_i} \quad (4.1-71)$$

Der Strom-Wirkungsgrad ist wie der Spannungs-Wirkungsgrad von der Stromdichte abhängig.

4.2 Reaktionskinetik der PEM-Brennstoffzelle

Grundsätzlich beinhaltet eine Brennstoffzellenreaktion oder jede andere elektrochemische Reaktion die Übertragung bzw. den Transfer von Elektronen zwischen einer Elektrodenoberfläche und einer chemischen Spezies, die an eine Elektrodenoberfläche angrenzt. In Brennstoffzellen werden thermodynamisch begünstigte Elektronentransfer-Prozesse genutzt, um elektrische Energie (in Form eines Elektronenstroms) aus chemischer Energie zu gewinnen. Elektrochemische Reaktionen beinhalten damit sowohl den Transfer von elektrischer Ladung als auch die Änderung der Freien oder Gibbschen Enthalpie. Derartige Prozesse werden durch ihre Reaktionskinetik bestimmt. Die Höhe des von einer Brennstoffzelle erzeugten Stroms ist dabei direkt proportional zur Anzahl der pro Zeiteinheit ablaufenden elektrochemischen Reaktionen (Rate). Die Höhe dieser Rate ist dabei hauptsächlich von der Katalyse und dem Elektrodendesign abhängig [O'Hayre+06].

4.2.1 Reaktionsrate und Austauschstromdichte

Die Rate einer elektrochemischen Reaktion wird durch eine Aktivierungsenergie-Barriere bestimmt, bei der die Ladung eine Bewegung bzw. Wanderung vom Elektrolyten zu einer festen Elektrode und umgekehrt bewältigen muss. Die Geschwindigkeit, mit der eine elektrochemische Reaktion an der Elektrodenoberfläche fortschreitet, ist die Rate, mit der die Elektronen freigesetzt oder „konsumiert“ werden; dies entspricht dem elektrischen Strom. Der durch eine elektrochemische Reaktion erzeugte Strom ist somit ein direkter Maßstab für deren Rate. Nach dem FARADAY-Gesetz ist der Strom i die Veränderung einer Ladung Q pro Zeiteinheit t :

$$i = \frac{dQ}{dt} \quad (4.2-1)$$

Da jedes elektrochemische Reaktionsereignis mit der Rate dN/dt in einem Transfer von n Elektronen resultiert, folgt [O'Hayre+06]:

$$i = n \cdot F \cdot \frac{dN}{dt} \quad (4.2-2)$$

Durch Integration des Stroms i erhält man die Strommenge bzw. die Ladung Q :

$$\int_0^t i \, dt = Q = n \cdot F \cdot N \quad (4.2-3)$$

Da elektrochemische Reaktionen nur in Grenzflächen stattfinden, ist der erzeugte Strom im Allgemeinen direkt proportional zur Größe der Grenzfläche. Die Stromdichte j erlaubt damit den direkten Vergleich der Reaktivität unterschiedlicher Oberflächen auf der Basis einer bezogenen Einheitsfläche A . Die Stromdichte j wird dabei gewöhnlich in der Einheit Ampere pro Quadratzentimeter (A/cm^2) ausgedrückt:

$$j = \frac{i}{A} \quad (4.2-4)$$

Die Stromdichte ist der Strom von Elektronen oder Ionen pro Einheitsoberfläche. Aus dem Faraday-Gesetz folgt, dass die Stromdichte j proportional zur übertragenen Ladung Q und der Reaktionsrate pro Einheitsfläche ist

$$v = \frac{i}{n \cdot F \cdot A} = \frac{j}{n \cdot F} \rightarrow j = n \cdot F \cdot v \quad (4.2-5)$$

Im Allgemeinen beinhalten elektrochemische Reaktionen entweder eine Oxidation oder einer Reduktion der Spezies. In einer Wasserstoff/Sauerstoff-Brennstoffzelle ist die Anodenreaktion die Oxidation von Wasserstoff, bei der dem Wasserstoff die Elektronen entnommen werden und das Produkt dieser Reaktion sind Protonen und Elektronen. Die Kathodenreaktion ist die Reduktion von Sauerstoff, bei der Elektronen konsumiert werden und Wasser als Produkt erzeugt wird. Diese beiden Reaktionen können als Hin- (Edukte \rightarrow Produkte) und Rück-Reaktion (Produkte \rightarrow Edukte) ablaufen. Die Richtung einer Reaktion kann durch die Änderung der Elektronenenergie des Systems (Fermi-Niveau) beeinflusst werden. Die Elektronenenergie und damit die Reaktionsrichtung kann dabei durch die Änderung des Elektrodenpotenzials kontrolliert werden; dies ist ein wesentliches Schlüsselement der Elektrochemie. Im Allgemeinen tritt eine elektrochemische Reaktion an einer Elektrode zwischen der oxidierten (S_{Ox}) und der reduzierten (S_{Red}) Form der beteiligten chemischen Spezies auf [HaVi05]:



Wenn das Potenzial an der Elektrode relativ negativer ist als das Gleichgewichtspotenzial, dann wird die Reaktion hin zur Bildung von S_{Red} ausgerichtet und auf der anderen Seite wird die Reaktion hin zu S_{Ox} ausgerichtet, wenn das Elektrodenpotenzial relativ positiver als das Gleichgewichtspotenzial ist. An einer Elektrode, bei der kein externer Strom erzeugt wird, ist das thermodynamische Elektroden-Gleichgewichtspotenzial ausbalanciert und beide Prozesse, Oxidation und Reduktion, treten mit gleichen Raten auf. Wie am Anfang dieses Abschnitts erwähnt, wird die Rate einer elektrochemischen Reaktion durch eine Aktivierungsenergie-Barriere ΔG bestimmt. Die Wahrscheinlichkeit, dass die Edukt-Spezies diese Barriere überwinden, bestimmt die Rate, mit der die Reaktion abläuft. Am Beispiel der an der Anode einer Brennstoffzelle ablaufenden Wasserstoff-Oxidations-Reaktion (WOR) soll dieser Sachverhalt erläutert werden. Die WOR ($\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H}^+ + 2e^-$) lässt sich in folgende fünf elementare Teilschritte untergliedern [O'Hayre+06]:

1. Massentransport des H_2 -Gases zur Katalysator-Elektrode
 2. Adsorption von H_2 an der Katalysator-Elektrodenoberfläche,
 3. Separation der H_2 -Moleküle in zwei individuelle Wasserstoffbindungsatome an der Elektrodenoberfläche durch Chemisorption
 4. Transfer der Elektronen von den chemisorbierten Wasserstoffatomen zur Elektrode unter Freisetzung von H^+ -Ionen im Elektrolyten,
 5. Massentransport der H^+ -Ionen weg von der Elektrode.
-

Die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion wird dabei durch den langsamsten Teilschritt bestimmt. Der limitierende Teilschritt bei dieser Reaktion ist der Elektronentransfer von den chemisorbierten Wasserstoffatomen zur Katalysator-Elektrodenoberfläche bei gleichzeitiger Freisetzung von H^+ -Ionen im Elektrolyten. In Abbildung 4.2-1 ist die Änderung der Freien Enthalpie bei diesen Vorgängen dargestellt. Die Freie Enthalpie des chemisorbierten atomaren Wasserstoffs steigt mit größer werdendem Abstand zur Elektrodenoberfläche an. An der Katalysator-Elektrodenoberfläche findet zunächst die Chemisorption des Wasserstoffs statt; dies erhöht die Stabilität des Wasserstoffs und führt zu einer Abnahme der Freien Enthalpie (Hin-Reaktion). Im nächsten Schritt wird der atomare Wasserstoff jedoch von der Katalysator-Elektrodenoberfläche getrennt, dadurch werden die Bindungen zerstört und die Freie Enthalpie steigt an. Die Freie Enthalpie eines H^+ -Ions nimmt dagegen mit größer werdender Entfernung zur Elektrodenoberfläche ständig ab, da die H^+ -Ionen die Abstoßungskräfte auf der Elektrodenoberfläche überwinden müssen (Rück-Reaktion). Die Freie Enthalpie der H^+ -Ionen ist am niedrigsten, wenn sie sich so weit wie möglich im Elektrolyten befinden.

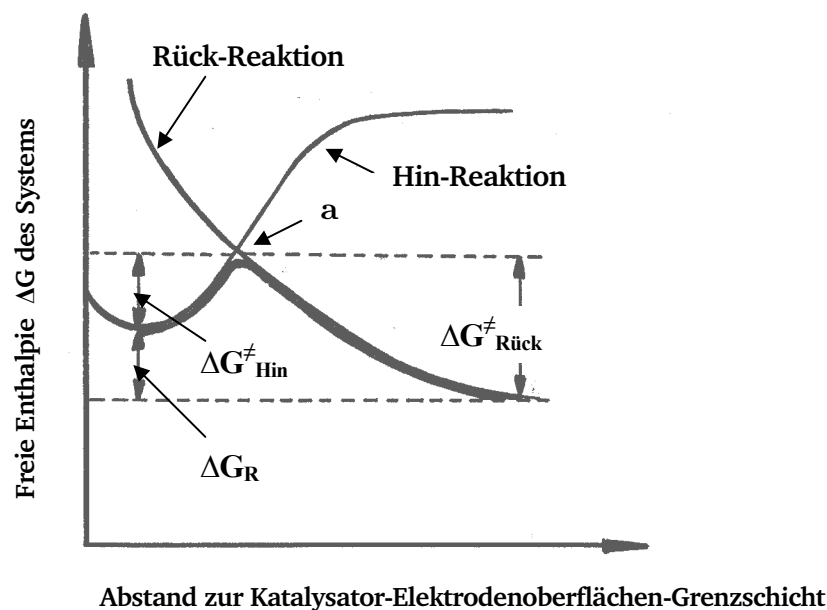


Abbildung 4.2-1: Schematische Darstellung der Energiezustände der Wasserstoff-Ladungstransfer-Reaktion durch Chemisorption [O'Hayre+06]

Der optimale Energiepfad für die Umwandlung von chemisorbierten Wasserstoff zu H^+ -Ionen liegt in der Benutzung der Energiepfade für den jeweils günstigsten Teilschritt (dicke Linie), dies beinhaltet jedoch das Überwinden eines Maximums der Freien Enthalpie (Punkt a). Dieses Maximum tritt auf, weil jegliche Abweichung vom energetisch stabilen Edukt- und Produkt-Zustand einen Anstieg der Freien Enthalpie zur Folge hat. Dieses Maximum, das im Schnittpunkt der Energiepfade beider Teilschritte

liegt, wird als *aktivierter Zustand* bezeichnet. Spezies im aktivierten Zustand haben die Freie Enthalpiebarriere überwunden; sie können ohne weitere Behinderung in Produkte umgewandelt werden. Die Wahrscheinlichkeit W_{Akt} , dass sich eine Spezies im aktivierten Zustand befindet, hängt aus statistisch mechanischen Gründen exponentiell von der Größe der Aktivierungsbarriere ΔG ab. Für die Hin-Reaktion mit der Aktivierungsbarriere $\Delta G_{\text{Hin}}^\ddagger$ (siehe Abbildung 4.2-1) gilt dann folgende Gleichung für W_{Akt} [O'Hayre+06]:

$$W_{\text{Akt}} = \exp\left(-\Delta G_{\text{Hin}}^\ddagger / (R \cdot T)\right) \quad (4.2-7)$$

Die aus dieser Wahrscheinlichkeit resultierende Reaktionsrate v kann als ein statistischer Prozess beschrieben werden, der von folgenden Faktoren abhängt:

- Einer bestimmten Anzahl von Edukt-Spezies, die für die Teilnahme an einer Reaktion pro Reaktionsflächeneinheit zur Verfügung stehen müssen,
- der Wahrscheinlichkeit W_{Akt} , dass sich diese Reaktand-Spezies im aktivierten Zustand befinden und
- der Frequenz bzw. dem Reaktionsraten-Koeffizient k , bei welcher diese aktivierten Spezies zerfallen, um Produkte zu bilden.

Aus diesen Bedingungen ergibt sich für die Hin-Reaktion (Edukte \rightarrow Produkte) mit c_E^* als Oberflächenkonzentration der Edukte folgende Gleichung für die Bestimmung der Reaktionsrate v_{Hin} :

$$v_{\text{Hin}} = c_E^* \cdot k_{\text{Hin}} \cdot W_{\text{Akt}} = c_E^* \cdot k_{\text{Hin}} \cdot \exp\left(-\Delta G_{\text{Hin}}^\ddagger / (R \cdot T)\right) \quad (4.2-8)$$

Analog gilt für die Reaktionsrate $v_{\text{Rück}}$ der Rück-Reaktion (mit c_P^* als Oberflächenkonzentration der Produkte und $\Delta G_{\text{Rück}}^\ddagger$ als Aktivierungsbarriere):

$$v_{\text{Rück}} = c_P^* \cdot k_{\text{Rück}} \cdot \exp\left(-\Delta G_{\text{Rück}}^\ddagger / (R \cdot T)\right) \quad (4.2-9)$$

Die Produkt-Zerfallsrate k_{Hin} hängt dabei von der Lebenszeit der aktivierten Spezies und der Wahrscheinlichkeit, ob sich die aktivierte Spezies in ein Produkt und nicht wieder zurück in ein Edukt umwandelt, ab. Wenn Produkt- und Edukt-Zerfallsrate gleichgroß sind, kann die Zerfallsrate bzw. der Reaktionsraten-Koeffizient k nach folgender Gleichung bestimmt werden (mit k_B als Boltzmann- und h_p als Planck-Konstante) [O'Hayre+06]:

$$k_{\text{Hin}} = k_{\text{Rück}} = \frac{k_B \cdot T}{h_p} \quad (4.2-10)$$

Die Netto-Reaktionsrate v ist die Differenz der Reaktionsraten aus Hin- und Rück-Reaktion. Daraus folgt unter Berücksichtigung von Gleichungen (4.2-8) und (4.2-9):

$$v = v_{\text{Hin}} - v_{\text{Rück}} = c_E^* \cdot k_{\text{Hin}} \cdot \exp\left(-\Delta G_{\text{Hin}}^\ddagger / (R \cdot T)\right) - c_P^* \cdot k_{\text{Rück}} \cdot \exp\left(-\Delta G_{\text{Rück}}^\ddagger / (R \cdot T)\right) \quad (4.2-11)$$

Gleichung (4.2-11) hängt von zwei unterschiedlichen Aktivierungs-Barrieren ab. Wie aus Abbildung 4.2.1 hervorgeht, stehen die Aktivierungs-Barrieren der Hin- und Rückreaktion über die Energie-Barriere der Gesamtreaktion ΔG_R in folgender Beziehung:

$$\Delta G_R = \Delta G_{\text{Hin}}^\ddagger - \Delta G_{\text{Rück}}^\ddagger \quad (4.2-12)$$

Damit ergibt sich die Netto-Reaktionsrate, die nur noch von der Energie-Barriere der Hin-Reaktion abhängig ist:

$$v = c_E^* \cdot k_{\text{Hin}} \cdot \exp\left(-\Delta G_{\text{Hin}}^\ddagger / (R \cdot T)\right) - c_P^* \cdot k_{\text{Rück}} \cdot \exp\left(-(\Delta G_{\text{Hin}}^\ddagger - \Delta G_R) / (R \cdot T)\right) \quad (4.2-13)$$

Bei einer Brennstoffzelle ist die Stromdichte und nicht die Reaktionsrate die bestimmende Leistungsgröße. Mit Gleichung (4.2-5) kann die Reaktionsrate durch die Stromdichte ausgedrückt werden. Daraus folgt für die in der Hin-Reaktion erzeugte Stromdichte [O'Hayre+06]:

$$j_{\text{Hin}}^+ = n \cdot F \cdot c_E^* \cdot k_{\text{Hin}} \cdot \exp\left(-\Delta G_{\text{Hin}}^\ddagger / (R \cdot T)\right) \quad (4.2-14)$$

Die in der Rück-Reaktion erzeugte Stromdichte ist dann:

$$j_{\text{Rück}}^- = n \cdot F \cdot c_P^* \cdot k_{\text{Rück}} \cdot \exp\left(-(\Delta G_{\text{Hin}}^\ddagger - \Delta G_R) / (R \cdot T)\right) \quad (4.2-15)$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht, bei dem kein Strom aus der Zelle entnommen wird, sind die Stromdichten von Hin- und Rück-Reaktion gleich groß:

$$j_0 = j_{\text{Hin}}^+ = j_{\text{Rück}}^- \quad (4.2-16)$$

Die Netto-Stromdichte ist im thermodynamischen Gleichgewicht gleich Null, obwohl die Reaktion simultan in beiden Richtungen weiterläuft. Die Rate, mit der diese Reaktionen im Gleichgewicht ablaufen, wird als Austauschstromdichte j_0 bezeichnet.

4.2.2 Galvani-Gleichgewichtspotenzial und Butler-Volmer-Gleichung

Die niedrigere Freie Enthalpie im Produkt-Zustand verglichen mit dem Edukt-Zustand bei der chemisorbierten Wasserstoffreaktion nach Abb. 4.2-1 führt zu ungleichen Aktivierungsbarrieren für die Hin- und Rück-Reaktion. Deshalb ist die Rate der Hin-Reaktion größer, d.h. die Hin-Reaktion läuft schneller ab als die Rück-Reaktion. Diese ungleichen Raten resultieren im Aufbau eines Grenzschichtpotenzials, wobei sich die negative Elektronenladung in der Platinkatalysator-Elektrode und die positive H^+ -Ionenladung im Elektrolyten akkumulieren. Diese Ladungsakkumulation geht solange weiter, bis die resultierende elektrochemische Potenzialdifferenz $\Delta\phi$ über der Reaktionsgrenzfläche die chemische Freie Enthalpiedifferenz zwischen Edukt- und Produkt-Zustand exakt ausgleicht. Dabei wird die Hin-Reaktions-Aktivierungsbarriere von $\Delta G^\ddagger_{\text{Hin}}$ auf $\Delta G^\ddagger_{\text{Gl}}$ angehoben und gleichzeitig die Rück-Reaktions-Aktivierungsbarriere von $\Delta G^\ddagger_{\text{Rück}}$ auf $\Delta G^\ddagger_{\text{Gl}}$ herabgesetzt. Den daraus resultierenden Energiepfad für die im Gleichgewicht befindliche Hin- und Rück-Reaktion ist in Abbildung 4.2-2 dargestellt; bei diesem Gleichgewicht stellt sich dann die Austauschstromdichte j_0 ein [O'Hayre+06].

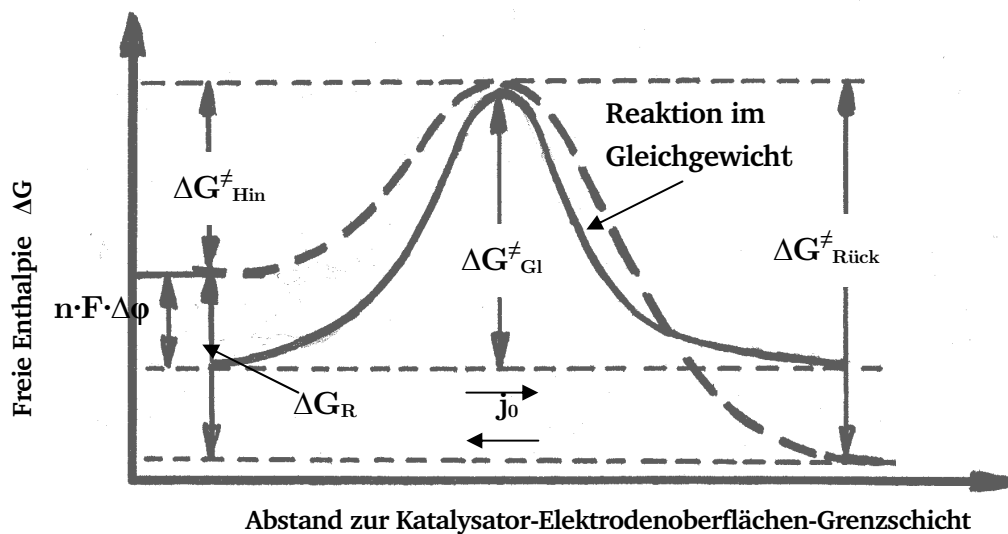


Abbildung 4.2-2: Ausgleich zwischen chemischer und elektrochemischer Potenzialdifferenz bei der chemisorbierten Wasserstoffreaktion [O'Hayre+06]

Nach Gleichung (4.1-58) wird dieser elektrochemische Potenzialausgleich zur Aufrechterhaltung des thermodynamischen Gleichgewichts durch den Ausdruck $n F \Delta\phi$ bestimmt. Die Gleichungen (4.2-14) und (4.2-15) für die Stromdichten der Hin- und Rück-Reaktion im Gleichgewicht können jetzt entsprechend umgeschrieben werden:

$$j_{\text{Hin}}^+ = n \cdot F \cdot c_E^* \cdot k_{\text{Hin}} \cdot \exp\left[-\Delta G_{\text{Gl}}^\ddagger / (R \cdot T)\right] \quad (4.2-17)$$

$$\bar{j}_{\text{Rück}} = n \cdot F \cdot c_P^* \cdot k_{\text{Rück}} \cdot \exp\left[-(\Delta G_{\text{Gl}}^\ddagger - \Delta G_R + n \cdot F \cdot \Delta\phi)/(R \cdot T)\right] \quad (4.2-18)$$

Die Vorgänge, die bei der Wasserstoffreaktion an der Anode stattfinden, laufen analog bei der Sauerstoffreaktion an der Kathode ab. Hier bildet sich ebenfalls auf Grund der Unterschiede in der Freien Enthalpie von Edukt- und Produkt-Zuständen eine elektrische Potenzialdifferenz $\Delta\phi$ aus, die im sich einstellenden dynamischen Gleichgewicht ausbalanciert wird und zu gleichen Stromdichten bzw. Reaktionsraten für Hin- und Rück-Reaktion führt. Daraus resultiert in der Summe der elektrischen Grenzschicht-Potenzialdifferenzen an Anode $\Delta\phi_{\text{Anode}}$ und Kathode $\Delta\phi_{\text{Kathode}}$ eine thermodynamische Gesamtgleichgewichtsspannung E_{rev}^0 für die Brennstoffzelle, die äquivalent zu E_{rev}^0 aus Gleichung (4.1-27) ist. Abbildung 4.2.3 veranschaulicht diese Zusammenhänge:

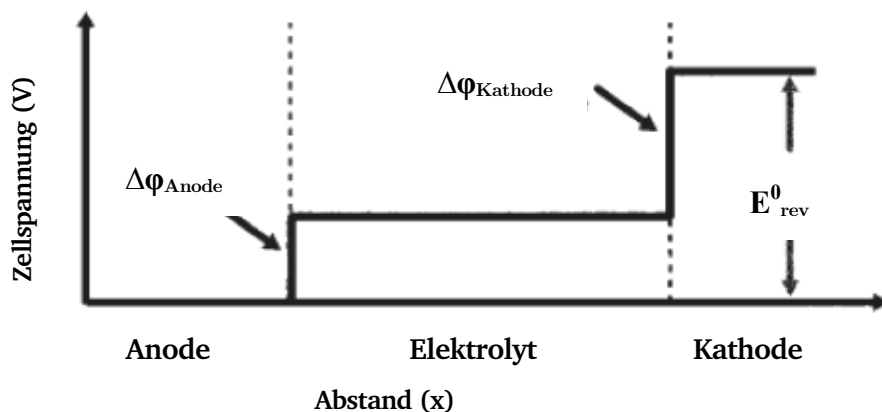


Abbildung 4.2-3: Mögliche Form des Spannungsprofils in einer Brennstoffzelle mit dem Galvani-Potenzial an Anode und Kathode [O'Hayre+06]

Die in Abbildung 4.2-3 dargestellten Anoden- ($\Delta\phi_{\text{Anode}}$) und Kathoden- ($\Delta\phi_{\text{Kathode}}$) Grenzschichtpotenziale werden als Galvani-Potenziale bezeichnet. Um die thermodynamische Netto-Spannung einer Brennstoffzelle zu erhalten, müssen die Anoden- und Kathoden-Potenziale aufsummiert werden ($E_{\text{rev}}^0 = \Delta\phi_{\text{Anode}} + \Delta\phi_{\text{Kathode}}$). Dabei ist jedoch nicht eindeutig zu bestimmen, welche Anteile das Anoden- und das Kathoden-Grenzschichtpotenzial zur Gesamt-Netto-Spannung E_{rev}^0 beitragen. Folglich stellt Abbildung 4.2-3 nur eine mögliche Form des Brennstoffzellen-Spannungsprofils dar. Ein wesentliches Merkmal einer elektrochemischen Reaktion ist die Fähigkeit, die Größe der Aktivierungsbarriere durch Veränderung des Zellpotenzials zu manipulieren. Geladene Spezies sind entweder als Edukte oder als Produkte an allen chemischen Reaktionen beteiligt. Die Freie Enthalpie einer geladenen Spezies wirkt empfindlich auf die Spannung. Deswegen führt eine Änderung der Zellspannung zu einer Änderung der Freien Enthalpie der geladenen Spezies, die an der Reaktion teilnehmen, was sich auf die Größe der Aktivierungsbarriere auswirkt [O'Hayre+06].

Um mit einer Brennstoffzelle einen Netto-Strom zu erzeugen, muss ein Teil der thermodynamischen Spannung bzw. des Galvani-Potenzials an beiden Elektroden geopfert werden. Durch die Reduzierung des Galvani-Potenzials wird die Hin-Reaktion favorisiert, so dass eine Netto-Strom-Erzeugung möglich wird. Wie in Abbildung 4.2.4 dargestellt, führt die Verkleinerung des Galvani-Potenzials durch den Faktor η_A zu einer Reduzierung der Hin-Reaktions-Aktivierungsbarriere ($\Delta G^\ddagger_{\text{Hin}} < \Delta G^\ddagger_{\text{Gl}}$) und zu einer Erhöhung der Rück-Reaktions-Aktivierungsbarriere ($\Delta G^\ddagger_{\text{Rück}} > \Delta G^\ddagger_{\text{Gl}}$). Diese Reduzierung bzw. Erhöhung kann auch über den elektrochemischen Potenzialausgleich ausgedrückt werden. Wie aus Abbildung 4.2-4 hervorgeht, wird die Hin-Reaktions-Aktivierungsbarriere um $\alpha \cdot F \cdot n \cdot \eta_A$ verkleinert und die Rück-Reaktions-Aktivierungsbarriere um $(1 - \alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta_A$ erhöht. Der Wert des Übertragungs-Koeffizienten bzw. des Durchtrittsfaktors α , der beschreibt, wie die Änderung des elektrischen Potenzials über der Reaktionsgrenzfläche die Höhe der Hin-Reaktions- gegenüber der Rück-Reaktions-Aktivierungsbarriere ändert, hängt dabei von der Symmetrie der Aktivierungsbarriere ab. Für die meisten elektrochemischen Reaktionen liegt der Wert von α zwischen 0.2 und 0.5; für „symmetrische“ Reaktionen ist $\alpha = 0.5$ [Barbir05].

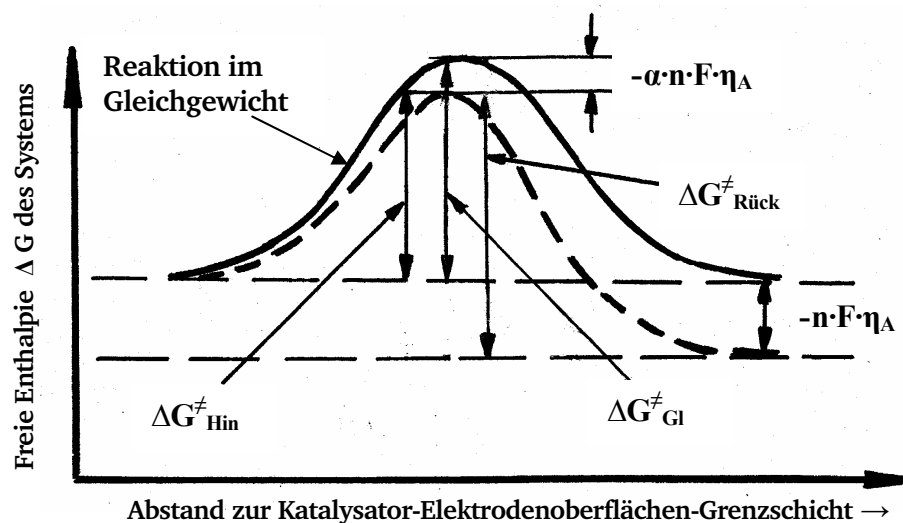


Abbildung 4.2-4: Reduzierung des Galvani-Potenzials über einer Reaktionsgrenzschicht zur Favorisierung der Hin- gegenüber der Rück-Reaktion [O'Hayre+06]

Im Gleichgewicht sind die Stromdichten für Hin- und Rück-Reaktion durch die Austauschstromdichte j_0 gegeben. Wenn man sich, wie in Abbildung 4.2-4 dargestellt, vom Gleichgewicht entfernt, können die daraus resultierenden neuen Stromdichten für die Hin- und Rück-Reaktion unter Berücksichtigung der Änderungen in der Hin- und Rück-Reaktions-Aktivierungsbarriere ausgehend von j_0 wie folgt formuliert werden:

$$j_{\text{Hin}}^+(\eta_A) = j_D^+(\eta_A) = j_0 \cdot \exp\left[\frac{\alpha \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta_A\right] \quad (4.2-19)$$

$$j_{\text{Rück}}^-(\eta_A) = j_D^-(\eta_A) = -j_0 \cdot \exp\left[-\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta_A\right] \quad (4.2-20)$$

Die Netto-Stromdichte aus Hin- und Rück-Reaktion ergibt sich dann zu [HaVi05]:

$$j = j_D^+ + j_D^- = j_0 \cdot \left\{ \exp\left[\frac{\alpha \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta_A\right] - \exp\left[-\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta_A\right] \right\} \quad (4.2-21)$$

Gleichung (4.2-24) wird als *Butler-Volmer-Gleichung* oder *Durchtritts-Strom-Spannungs-Kurve* bezeichnet. Diese Gleichung ist der Grundstein der elektrochemischen Kinetik und sie sagt im wesentlichen aus, dass der von einer elektrochemischen Reaktion erzeugte Strom exponentiell mit der Aktivierungs- bzw. Durchtritts-Überspannung ansteigt. Die Aktivierungs-Überspannung η_A ist dabei im Prinzip eine Spannung, die geopfert werden muss bzw. verloren ist, um die mit der elektrochemischen Reaktion verbundene Aktivierungsbarriere zu überwinden. Dabei ist zu beachten, dass η_A auf Grund der unterschiedlichen Reaktionskinetik an der Kathode deutlich größer ist als an der Anode. In Abbildung 4.2.5 sind die Durchtritts-Strom-Spannungs-Kurven bzw. die Gleichungen (4.2-19), (4.2-20) und (4.2-21) graphisch dargestellt.

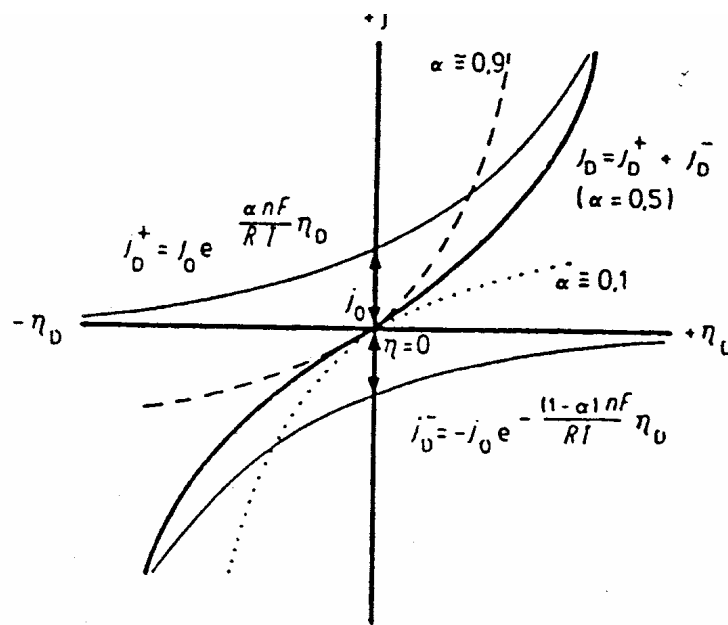


Abbildung 4.2-5: Graphische Darstellung der Durchtritts-Strom-Spannungs-Kurve – Abhängigkeit zwischen Aktivierungs-Überspannung η und Stromdichte j [HaVi05]

Die Steilheit des Stromanstiegs hängt dabei von j_0 und von α ab. Für $\alpha = 0.5$ verlaufen anodischer und kathodischer Kurvenast identisch (symmetrisch), für α nahe Null verläuft der kathodische Kurventeil viel steiler als der anodische und für α nahe Eins ergibt sich das umgekehrte Verhalten. j_0 ist bei beiden Teilkurven direkt proportional zur Steilheit des Stromanstiegs. Der Übertragungskoeffizient α in Gleichung (4.2-21) berücksichtigt die Tatsache, dass sowohl die Sauerstoff-Reduktion als auch die Wasserstoff-Oxidation in mehr als einem Schritt und mit mehr als einem Elektron ablaufen. Der experimentell ermittelte Übertragungskoeffizient α beschreibt deshalb einen Mehrschrittprozess, der für die Reaktionen an Anode (α_{Ox}) und Kathode (α_{Red}) unterschiedlich ist. Dabei stehen α_{Red} und α_{Ox} über die Anzahl der in der Gesamtreaktion übertragenen Elektronen n und der stöchiometrischen Zahl ν , die die Anzahl der Raten bestimmenden Schritte, die die Gesamtreaktion einmal durchlaufen müssen, in Beziehung zueinander [Barbir05]:

$$\alpha_{\text{Ox}} + \alpha_{\text{Red}} = \frac{n}{\nu} \quad (4.2-22)$$

Die Aktivierungs-Überspannung η_A wird auch als Überpotenzial bezeichnet und ist wie α ebenfalls für Anode ($\eta_{A,A}$) und Kathode ($\eta_{A,K}$) unterschiedlich. Das Überpotenzial berechnet sich dabei aus dem jeweiligen Elektrodenpotenzial Φ_S abzüglich dem Membran- bzw. Elektrolytpotenzial Φ_M und dem Gleichgewichtspotenzial Φ_{Gl} [Stenger+05 und Lee+06]. Für die Überpotenziale an den beiden Elektroden ergeben sich so folgende Bestimmungsgleichungen:

$$\text{Anode: } \eta_{A,A} = \Phi_{S,A} - \Phi_M - \Delta\Phi_{\text{Gl},A} = \Phi_{S,A} - \Phi_M \quad (4.2-23)$$

$$\text{Kathode: } \eta_{A,K} = \Phi_{S,K} - \Phi_M - \Delta\Phi_{\text{Gl},K} \quad (4.2-24)$$

Dabei ist zu beachten, dass das Gleichgewichtspotenzial, das dem reversiblen Potenzial E_{rev} nach Gleichung (4.1-27) entspricht, an der Anode definitionsgemäß 0 Volt ist und an der Kathode unter Standardbedingungen 1.23 V (flüssiges Wasser) bzw. 1.185 V (Wasserdampf) beträgt. Bei von den Standardbedingungen abweichenden Temperaturen und Drücken müssen die daraus resultierenden Änderungen von $\Delta\Phi_{\text{Gl}}$ mit der Nernst-Gleichung (4.1-52) und Gleichung (4.1-32) berechnet werden. Unter Berücksichtigung von α_{Ox} und α_{Red} und den Gleichungen (4.2-23) und (4.2-24) kann die Butler-Volmer-Gleichung (4.2-21) wie folgt umgeschrieben werden:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{-\alpha_{\text{Red}} \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta_A \right] - \exp \left[\frac{\alpha_{\text{Ox}} \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta_A \right] \right\} \quad (4.2-25)$$

Da die Butler-Volmer-Gleichung für Anode und Kathode gültig ist, ergeben sich folgende Gleichungen zur Berechnung der Stromdichte j an den beiden Elektroden:

$$\text{Anode: } j_A = j_{0,A} \cdot \left\{ \exp \left[\frac{-\alpha_{\text{Rd}} \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta_{A,A} \right] - \exp \left[\frac{\alpha_{\text{Ox}} \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta_{A,A} \right] \right\} \quad (4.2-26)$$

$$\text{Kathode: } j_K = j_{0,K} \cdot \left\{ \exp \left[\frac{-\alpha_{\text{Rd}} \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta_{A,K} \right] - \exp \left[\frac{\alpha_{\text{Ox}} \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta_{A,K} \right] \right\} \quad (4.2-27)$$

Da das Überpotenzial an der Anode $\eta_{A,A}$ positiv ist, kann der erste Term in Gleichung (4.2-26) vernachlässigt werden und die Gleichung vereinfacht sich wie folgt:

$$j_A = -j_{0,A} \cdot \exp \left[\frac{\alpha_{\text{Ox}} \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta_{A,A} \right] \quad (4.2-28)$$

Analog kann bei Gleichung (4.2-27) der zweite Term vernachlässigt werden, da $\eta_{A,K}$ negativ ist, und die Gleichung reduziert sich dann auf folgenden Ausdruck:

$$j_K = j_{0,K} \cdot \exp \left[\frac{-\alpha_{\text{Rd}} \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta_{A,K} \right] \quad (4.2-29)$$

Mit Platin als Katalysator ergibt sich für eine $\text{H}_2\text{-O}_2$ -Brennstoffzelle ein α -Wert, der in der Größenordnung von 1 liegt. Im Gegensatz zu Gleichung (4.2-21) ist in den Gleichungen (4.2-25) bis (4.2-29) der Parameter n , der die Anzahl der an der Reaktion beteiligten Elektronen beschreibt, nicht enthalten. Dies liegt darin begründet, dass das Produkt $n \cdot \alpha$ sowohl auf Anodenseite ($n \cdot \alpha = 2 \cdot 0.5$) als auch auf Kathodenseite ($n \cdot \alpha = 4 \cdot (0.1-0.5)$) ungefähr den Wert 1 hat [Barbir05]. Wichtig bei der Anwendung der Gleichungen (4.2-21) und (4.2-25) bis (4.2-27) ist die exakte Bestimmung der Austauschstromdichte j_0 unter Berücksichtigung der spezifischen Brennstoffzellen-Betriebs-, Material- und Geometrie-Parameter. Dabei muss die Abhängigkeit von j_0 von der Edukt-Konzentration bzw. den Edukt-Partialdrücken p_E , der Temperatur T , der Katalysatorbeladung L_K und der spezifischen Katalysatoroberfläche a_k beachtet werden. Der effektive j_0 -Wert unter Berücksichtigung dieser Parameter kann nach folgender Gleichung berechnet werden [Barbir05]:

$$j_0 = j_0^{\text{ref}} \cdot a_K \cdot L_K \cdot \left(\frac{p_E}{p_E^{\text{ref}}} \right)^\gamma \cdot \exp \left[-\frac{E_a}{R \cdot T} \left(1 - \frac{T}{T^0} \right) \right] \quad (4.2-30)$$

j_0^{ref} ist dabei die Referenz-Austauschstromdichte unter Standardbedingungen pro Einheit Katalysatoroberfläche Platin, p_E^{ref} der Referenzdruck, γ der Druckkoeffizient (0.5 – 1), E_a die Aktivierungsenergie (66 kJ mol⁻¹ für die Sauerstoff-Reduktion auf Platin) und T_{ref} die Referenztemperatur.

4.2.3 Möglichkeiten zur Verbesserung der Reaktionskinetik

Die Reaktionskinetik zwingt der Strom-Spannungs-Kurve einer Brennstoffzelle einen exponentiellen Verlust auf (siehe Kapitel 4.2.5). Die Höhe dieser Aktivierungs- bzw. Überpotenzial-Verluste wird durch die Größe der Stromaustauschdichte j_0 beeinflusst. Die funktionale Abhängigkeit von η_A und j_0 ist durch die Butler-Volmer-Gleichung (4.2-21) bzw. (4.2-25) gegeben. Die Größenordnung von η_A bzw. $\Delta\Phi$ hängt dabei von den kinetischen Reaktionsparametern und im Besonderen von der Größe von j_0 ab. Ein hoher j_0 -Wert hat einen entscheidenden Einfluss auf eine gute Brennstoffzellen-Leistung. Im Folgenden werden einige Möglichkeiten erörtert, j_0 effektiv zu erhöhen. Nur durch die Vergrößerung von j_0 kann die kinetische Leistung verbessert werden. Ausgehend von Gleichung (4.2-33) gibt es prinzipiell folgende Möglichkeiten zur Erhöhung von j_0 :

Erhöhung der Edukt-Konzentrationen

Wie in Abschnitt 4.1.3 bereits erörtert, ist der thermodynamische Spannungsgewinn durch die Erhöhung der Edukt-Konzentrationen auf Grund der logarithmischen Form der Nernst-Gleichung nur gering. Im Gegensatz dazu ist der kinetische Gewinn durch die Erhöhung der Edukt-Konzentration bedeutend. Durch die Erhöhung des Druckes kann die Konzentration der Edukt-Gas-Spezies erhöht werden, was die Kinetik in einer Brennstoffzelle entsprechend verbessert. Auf der anderen Seite ist der kinetische Nachteil auf Grund abnehmender Edukt-Konzentrationen ebenso signifikant. Beim Betrieb mit Luft ist die Sauerstoff-Kinetik einer H₂-O₂-Brennstoffzelle wesentlich schlechter als beim Betrieb mit Sauerstoff (siehe 4.2.5). Zum anderen treten bei hohen Stromdichten Massentransport-Limitierungen auf, die zur Abnahme der Edukt-Konzentrationen führen. Die Edukte werden dann an den Elektroden schneller verbraucht, als sie wieder ergänzt werden können. Dieser kombinierte Effekt von Kinetik und Massentransport ist die Ursache für Konzentrationsverluste, die in Abschnitt 4.2.6 erörtert werden.

Herabsetzung der Aktivierungsenergie

Nach Gleichung (4.2-30) führt die Reduzierung der Aktivierungsenergie E_a oder der Aktivierungsbarriere zu einer Erhöhung von j_0 . Nur durch die Verwendung eines geeigneten Katalysators auf der Elektrodenoberfläche kann E_a signifikant verringert werden. Da E_a in Gleichung (4.2-30) im Exponenten enthalten ist, können kleine Reduzierungen von E_a große Effekte bewirken. Die Verwendung einer hochkatalytischen Elektrode ist deshalb eine sehr effektive Möglichkeit, j_0 drastisch zu erhöhen. Bei der Wahl des Katalysators sollte beachtet werden, dass der Übertragungskoeffizient α vom Katalysator beeinflusst wird. Nach der Butler-Volmer-Gleichung (4.2-21) führt ein steigendes α zu einer höheren Netto-Stromdichte. Deswegen sollten Katalysatoren mit einem hohen α gegenüber Katalysatoren mit einem niedrigen α bevorzugt werden [Barbir05].

Erhöhung der Temperatur

Durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur vergrößert sich die im System verfügbare thermische Energie. Dadurch wird die Wahrscheinlichkeit erhöht, dass eine gegebene Edukt-Spezies genügend Energie zur Erreichung des aktivierten Zustands besitzt, um die Reaktionsrate zu erhöhen. Wie die Änderung der Aktivierungsenergie hat die Änderung der Temperatur auch einen exponentiellen Einfluss auf j_0 . Allerdings kann eine Temperaturerhöhung bei großen Überspannungen auch zu einer Reduktion der Stromdichte führen.

Erhöhung der Reaktions-Grenzschichtrauheit

Eine weitere Möglichkeit zur Vergrößerung von j_0 ist die Erhöhung der Anzahl verfügbarer Reaktionsstellen pro Einheitsfläche. Soweit es die Kinetik betrifft, stellt eine sehr raue Elektrodenoberfläche viel mehr Stellen oder Plätze für Reaktionen zur Verfügung, als dies im Vergleich dazu bei einer glatten Elektrodenoberfläche der Fall ist. Deshalb ist das effektive j_0 einer rauen Elektrodenoberfläche wesentlich größer als das j_0 einer glatten Elektrodenoberfläche. So hat z. B. eine Platinkatalysator-Elektrode mit einer effektiven Oberfläche, die ca. 1000-mal größer ist, als die einer glatten Platin-Elektrode, ein effektives j_0 für die WOR von ungefähr 1 A/cm^2 .

4.2.4 Kinetik der Wasserstoff-Oxidations- und der Sauerstoff-Reduktions-Reaktion

Die Geschwindigkeit der Reaktionskinetik hat einen entscheidenden Einfluss auf die Leistungscharakteristik einer Brennstoffzelle. Eine langsame Reaktionskinetik (niedrige α - und j_0 -Werte) wirkt sich in gravierenden Leistungsnachteilen aus, während eine schnelle Reaktionskinetik (hohe α - und j_0 -Werte) nur geringe Leistungseinbußen verursacht. In einer H_2 - O_2 -Brennstoffzelle ist die WOR-Kinetik extrem schnell, während die Kinetik der Sauerstoff-Reduktions-Reaktion (SRR) sehr langsam ist. Deshalb tritt der größte Teil der Aktivierungs-Überspannungsverluste an der Kathode auf, wo die SRR stattfindet. Die Kinetik der SRR ist sehr langsam und komplex, weil sie viele individuelle Schritte und signifikante molekulare Reorganisationen beinhaltet. Im Vergleich dazu ist die WOR-Kinetik sehr schnell, da sie relativ einfach und geradeaus gerichtet ist. Ein direktes Maß für die Schnelligkeit einer Elektrodenkinetik ist j_0 . Für das am häufigsten in PEM-Brennstoffzellen eingesetzte Katalysatormaterial Platin ist j_0 für die WOR mit ca. $10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ um ca. fünf Zehnerpotenzen höher als für die SRR mit ca. $10^{-9} \text{ A cm}^{-2}$ (bezogen auf Standardbedingungen). Ein weiterer nachteiliger Faktor für die Reaktionskinetik ist der Betrieb mit Luft anstatt mit reinem Sauerstoff. Wie in Kapitel 4.1.3 erläutert, verursacht der Betrieb mit Luft keinen signifikanten thermodynamischen Spannungsverlust, doch der kinetische Nachteil ist gravierend. Aus Gleichung (4.2-30) geht hervor, dass der Sauerstoff-Partialdruck direkt proportional zu j_0 ist. Bei Betrieb mit Luft ergibt sich ein bis zu fünfmal kleinerer Sauerstoff-Partialdruck, so dass sich die Kinetik auch um diesen Faktor verschlechtert [Barbir05].

Aufgrund der schnellen und unkomplizierten WOR-Kinetik besteht ein signifikanter kinetischer Vorteil in der Verwendung von Wasserstoff als Brennstoff. Wenn komplexe Kohlenwasserstoff-Verbindungen als Brennstoff verwendet werden, wird die Anoden-Kinetik ebenso kompliziert und langsam wie die Kathoden-Kinetik; sie kann sogar noch langsamer werden. Brennstoffe, die Kohlenstoff enthalten, haben weiterhin die schlechte kinetische Eigenschaft, unerwünschte Zwischenprodukte zu bilden, die die Brennstoffzelle „vergiften“. Insbesondere bei Niedertemperatur-Brennstoffzellen ($T \leq 80^\circ \text{ C}$) wird Kohlenmonoxid (CO) permanent auf dem Platin-Katalysator absorbiert und blockiert so die Reaktionsstellen. Die CO - passivierte Oberfläche ist folglich „vergiftet“ und die gewünschte elektrochemische Reaktion kann nicht länger stattfinden. Eine Möglichkeit zur Lösung dieses kinetischen Nachteils besteht in der Erhöhung der Betriebstemperatur, da die CO-Empfindlichkeit mit steigender Temperatur stark abnimmt. Ein weiterer Vorteil einer erhöhten Betriebstemperatur besteht in der verbesserten Sauerstoff-Reduktions-Kinetik; die Sauerstoff-Aktivierungsverluste werden dadurch drastisch reduziert. Die Reaktivität von Kohlenwasserstoff-Brennstoffen wird bei erhöhten Temperaturen auch verbessert [O’Hayre+06].

4.2.5 Spannungsverluste - Polarisationskurve

Das Leistungsverhalten einer Brennstoffzelle wird anhand der so genannten Spannungs-Stromdichte (UI)-Kennlinie oder Polarisationskurve beurteilt, bei der die Ausgangsspannung in Abhängigkeit von der Stromdichte der Zelle dargestellt wird. Je höher die Stromdichte ist, desto niedriger ist die von der Brennstoffzelle erzeugte Ausgangsspannung. Dieses Verhalten begrenzt die von einer Brennstoffzelle lieferbare Leistung. Die Brennstoffzellen-Leistungsdichtekurve bzw. PI-Kennlinie kann dabei direkt aus den Informationen der Polarisationskurve hergeleitet werden. In Abbildung 4.2-5 ist die kombinierte Polarisations- und Leistungsdichtekurve für eine Brennstoffzelle dargestellt [WBZUP08]:

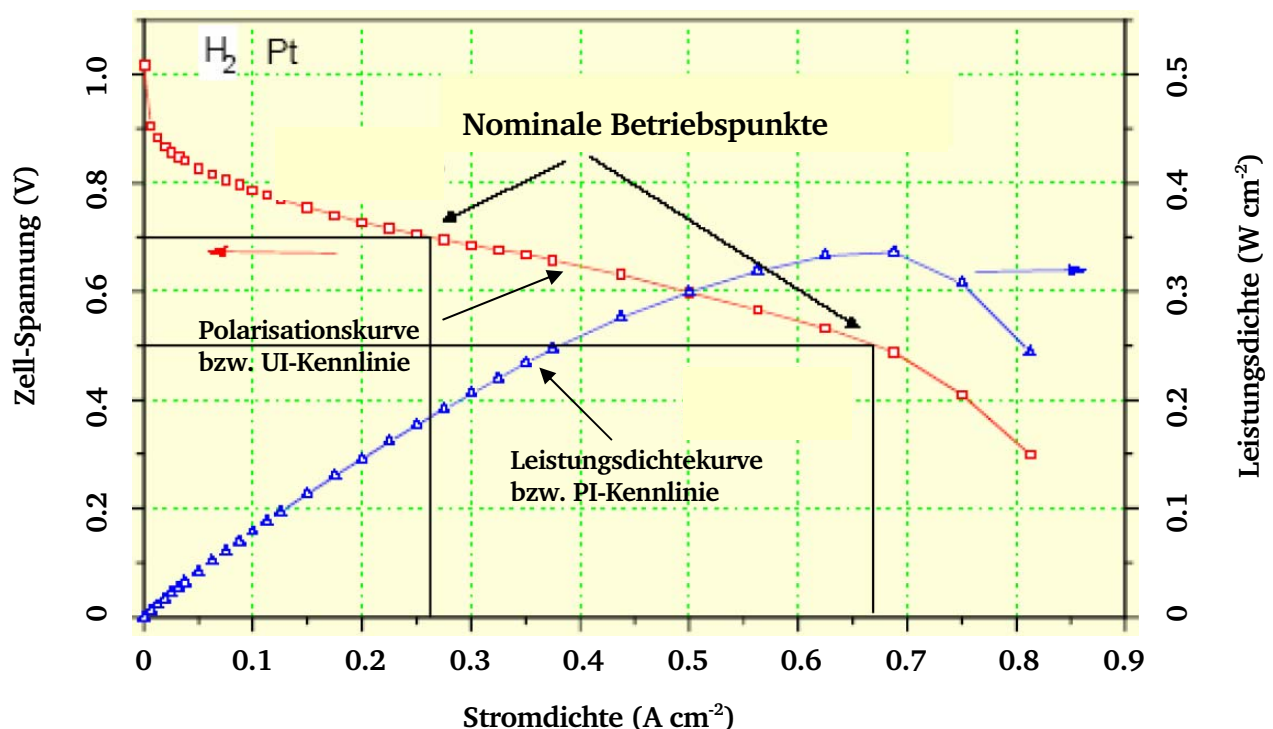


Abbildung 4.2-5: Polarisationskurve (UI-Kennlinie) und Leistungsdichtekurve (PI-Kennlinie) einer PEM-Brennstoffzelle [WBZUP08]

Da der von einer Brennstoffzelle erzeugte Strom direkt proportional zur Menge des verbrauchten Brennstoffs ist, nimmt auch die pro Brennstoff-Einheit erzeugte elektrische Leistung ab, wenn die Zellspannung sinkt. Die Zellspannung ist deshalb auch ein direktes Maß für die Effizienz der Brennstoffzelle, die insbesondere bei hohen Stromdichten z. T. stark abnimmt. Die Aufrechterhaltung einer hohen Zellspannung bei hohen Stromdichten bzw. hohen Stromlasten stellt deshalb ein signifikantes Problem der Brennstoffzellen-Technologie dar. In Abbildung 4.2.6 ist der typische Verlauf einer Polarisationskurve für eine PEM-Brennstoffzelle mit den unterschiedlichen Verlustspannungen dargestellt:

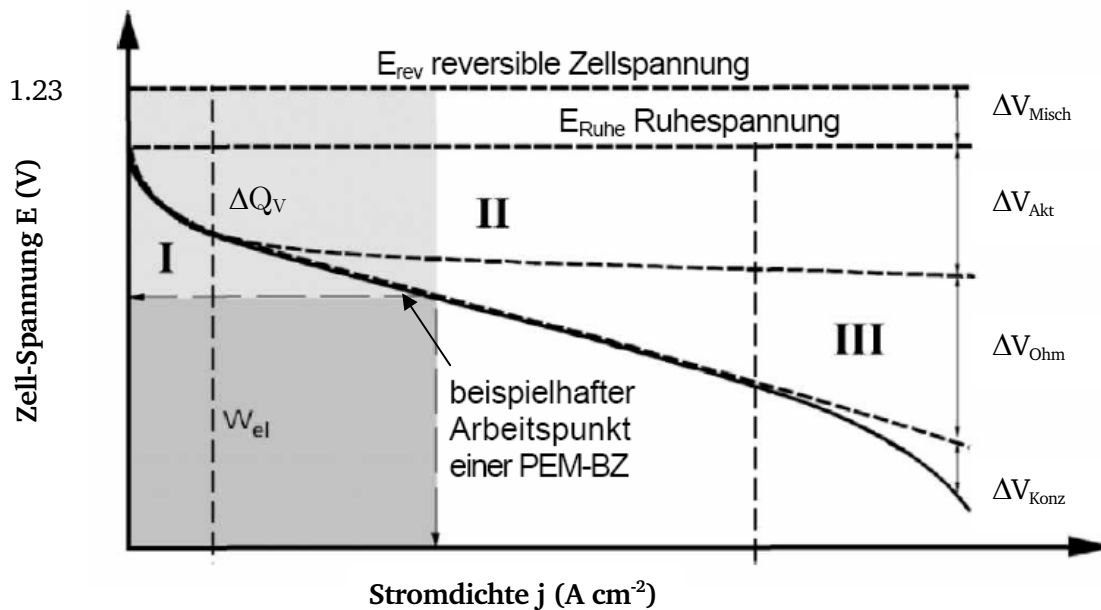


Abbildung 4.2-6: Polarisationskurve bzw. Strom-Spannungs-Kennlinie einer PEM- Brennstoffzelle mit den unterschiedlichen Verlustspannungen [Smol05]

Der charakteristische Verlauf der Polarisationskurve einer Brennstoffzelle nach Abbildung 4.2-6 entsteht durch irreversible Überspannungs- bzw. Polarisations-Verluste, die mit steigender Stromdichte zunehmen. Die Verluste werden in Form von Wärme ΔQ_v an die Umgebung übertragen. In Abbildung 4.2-6 sind diese Verluste und die elektrische Nutzarbeit W_{el} als Flächen dargestellt; die Größe dieser Flächen hängt dabei von der Wahl des Arbeits- oder Betriebspunktes ab. Diese Verluste werden hauptsächlich durch folgende Faktoren verursacht [Barbir05]:

- **Mischpotenzial-Verluste** ΔV_{Misch} durch Brennstoff-Crossover und interne Ströme und dadurch bedingte gleichzeitige Reduktions- und Oxidations-Reaktionen an der Kathode,
- **Aktivierungs-Verluste** ΔV_{Akt} bedingt durch die Kinetik der elektrochemischen Reaktionen,
- **Ohmsche (Widerstands) Verluste** ΔV_{Ohm} auf Grund der Widerstände bei der ionischen und elektronischen Leitung und
- **Konzentrations-Verluste** ΔV_{Konz} hervorgerufen durch Behinderungen beim Stofftransport der Spezies zu den Reaktionsstellen.

Unter Berücksichtigung dieser Haupt-Spannungsverluste kann jetzt die Gleichung zur Bestimmung der Betriebs-Zellspannung wie folgt formuliert werden:

$$E_{Zelle} = E_{rev} - \Delta V_{Misch} - \Delta V_{Akt} - \Delta V_{Ohm} - \Delta V_{Konz} \quad (4.2-31)$$

Die einzelnen Verlustspannungen werden im Folgenden erläutert:

Mischpotenzial-Verluste ΔV_{Misch} :

Wie in Abschnitt 4.1.1 erwähnt, erreicht eine Brennstoffzelle bereits im stromlosen Ruhezustand nicht die thermodynamisch reversible Zellspannung E_{rev} (1.23 V unter Standardbedingungen). Die Leerlaufspannung liegt i. A. mit weniger als 1 V deutlich unter diesem theoretischen Maximalwert. Ursache dafür ist die Ausbildung eines Mischpotenzials, das sich aus mehreren Effekten zusammensetzt. Obwohl die Polymerelektrolytmembran vollständig gasdicht sein sollte, diffundieren trotzdem geringe Mengen der Eduktgase H_2 und O_2 durch die Membran zur jeweils anderen Elektroden­seite. Da die Membran elektronisch nicht vollständig isolierend ist, gelangen auch Elektronen durch die Membran auf die Kathodenseite, ohne über den äußeren Stromkreis zu fließen. Die Gaspermeation verursacht dabei den größeren Verlustanteil und hier insbesondere die H_2 -Permeation auf Grund der sehr kleineren Molekül­abmessungen; der Anteil der O_2 -Permeation ist unbedeutend.

Jedes H_2 -Molekül, das dabei durch die Polymerelektrolytmembran diffundiert und mit Sauerstoff an der Kathodenseite der Brennstoffzelle reagiert, vermindert den Elektronenstrom im äußeren Stromkreis um zwei Elektronen. Im Lastbetrieb sind diese Verluste zu vernachlässigen, da bei Stromabnahme über den äußeren Stromkreis die Wasserstoffkonzentration in der katalytischen Schicht sinkt, was die treibende Kraft für die Wasserstoff-Permeation durch die Membran reduziert. Im Ruhezustand ohne Stromabnahme oder bei sehr geringen Stromdichten können diese Verluste jedoch einen gravierenden Einfluss auf das Zellpotenzial haben. Trotz der sehr kleinen Ströme, die bei der Ausbildung des Mischpotenzials auftreten, vermindern diese Effekte den theoretischen Wirkungsgrad um 8 – 16 % [Kurzwo3]. Die Zellspannung, die die Stromverluste auf Grund von Brennstoff-Crossover und interner Verluststromdichte j_{Verlust} berücksichtigt, (j_{ext} ist dabei die nutzbare Stromdichte im externen Stromkreis) lässt sich mit folgender Berechnungsgleichung bestimmen [Barbir05]:

$$E_{\text{Zelle}} = E_{\text{rev}} - \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot F} \ln \left(\frac{j_{\text{ext}} + j_{\text{Verlust}}}{j_0} \right) \quad (4.2-32)$$

Obwohl Wasserstoff-Crossover und interne Ströme äquivalent sind, haben sie physikalisch unterschiedliche Auswirkungen in einer Brennstoffzelle. Der Verlust von Elektronen tritt auf, nachdem die elektrochemische Reaktion stattgefunden hat und deshalb würde dieser Effekt sowohl auf die Anoden- als auch auf die Kathoden-Aktivierungs-Polarisation die durch Gleichung (4.2-32) beschriebenen Auswirkungen

haben. Der Wasserstoff, der durch die Membran hindurch tritt, nimmt nicht an der elektrochemischen Reaktion auf Anodenseite teil; in diesem Fall ist der gesamte aus der elektrochemischen Reaktion resultierende Strom genauso groß wie der externe Strom. Wasserstoff, der jedoch durch die Membran zur kathodischen Seite hindurch tritt, kann mit Sauerstoff an der Oberfläche des Katalysators umgesetzt werden und führt als Ergebnis zu einer „Depolarisierung“, d. h. die Kathode (und die Zelle) wird reduziert. Gleichzeitig findet an der Kathode eine Oxidation des Platinkatalysators und von Verunreinigungen statt. Die Gleichung (4.2-32) ist deshalb nur eine Annäherung. Der Wasserstoff-Crossover ist dabei eine Funktion der Membran-Permeabilität, der Membran-Dicke und des Wasserstoff-Partialdrucks [Barbir05].

Da diese Verluste schon vor dem eigentlichen Lastbetrieb der Brennstoffzelle auftreten, werden sie in vielen Verlustspannungsberechnungen nicht berücksichtigt. Wie aus Abbildung 4.2-6 hervorgeht, beginnt die Polarisationskurve erst unterhalb des Mischpotenzial-Spannungsverlust-Bereichs.

Aktivierungs-Verluste ΔV_{Akt} :

Wie in Abschnitt 4.2.2 bereits erläutert, muss an beiden Elektroden eine bestimmte Spannungsdifferenz zur Gleichgewichts-Spannung geopfert werden, um die mit der elektrochemischen Reaktion verbundene Aktivierungsbarriere zu überwinden. Diese Differenz wird als Aktivierungs- oder *Durchtritts-Überspannung* bzw. *-Polarisation* bezeichnet und hängt von der Schnelligkeit der Elektrodenkinetik ab. Je höher die Austauschstromdichte, desto niedriger sind die Aktivierungs-Polarisationsverluste. Diese Verluste treten sowohl an der Anode als auch an der Kathode auf; die Sauerstoff-Reduktion erfordert jedoch ein viel höheres Überpotenzial, was auf die viel langsamere Reaktionskinetik als bei der Wasserstoff-Oxidation zurückzuführen ist. Dieser Bereich der Polarisationskurve, der in Abbildung 4.2-6 mit I gekennzeichnet ist, wird auch als *Aktivierungsbereich* bezeichnet, da hier die Spannungsverluste auf Grund der Aktivierungsvorgänge dominant sind.

An der Brennstoffzellen-Kathode treten relativ hohe negative Aktivierungs-Überspannungen bzw. –Überpotenziale auf, so dass der erste Term in der Butler-Volmer Gleichung vorherrschend ist. Aus Gleichung (4.2-29) kann so für die Aktivierungs-Überspannung als Funktion der Stromdichte folgender Ausdruck hergeleitet werden:

$$\Delta V_{\text{Akt,K}} = \eta_{\text{A,K}} = \frac{R \cdot T}{\alpha_K \cdot F} \ln \left(\frac{j_K}{j_{0,K}} \right) \quad (4.2-33)$$

Analog ist an der Anode bei positiven Überpotenzialen der zweite Term in der Butler-Volmer-Gleichung vorherrschend. Daraus folgen aus Gleichung (4.2-28) die Aktivierungs-Verluste an der Anode:

$$\Delta V_{\text{Akt,A}} = \eta_{\text{A,A}} = \frac{R \cdot T}{\alpha_{\text{A}} \cdot F} \ln \left(\frac{j_{\text{A}}}{j_{0,\text{A}}} \right) \quad (4.2-34)$$

Dabei ist zu beachten, dass laut Definition in der Elektrochemie das reversible Potenzial der Wasserstoff-oxidation bei allen Temperaturen Null ist ($E_{\text{rev,A}} = 0$ Volt); deshalb wird die Standard Wasserstoff-elektrode auch als Referenzelektrode verwendet. Die Aktivierungs-Polarisation ΔV_{Akt} ist auf Grund der unterschiedlichen Reaktionskinetik an der Kathode deutlich größer als an der Anode.

Die Zellspannung $E_{\text{Zelle-Akt}}$, die sich nach Abzug der Aktivierungs-Verluste gemäß den Gleichungen (4.2-33) und (4.2-34) ergibt, berechnet sich dann zu:

$$E_{\text{Zelle-Akt}} = E_{\text{rev}} - \Delta V_{\text{Akt,K}} - \Delta V_{\text{Akt,A}} = E_{\text{rev}} - \frac{R \cdot T}{\alpha_{\text{K}} \cdot F} \ln \left(\frac{j}{j_{0,\text{K}}} \right) - \frac{R \cdot T}{\alpha_{\text{A}} \cdot F} \ln \left(\frac{j}{j_{0,\text{A}}} \right) \quad (4.2-35)$$

Wenn die Anoden-Polarisation wiederum vernachlässigt wird, folgt aus Gleichung (4.2-35):

$$E_{\text{Zelle-Akt}} = E_{\text{rev}} - \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot F} \ln \left(\frac{j}{j_0} \right) \quad (4.2-36)$$

Ohmsche (Widerstands) Verluste ΔV_{Ohm}

Wenn die Stromstärke über den Aktivierungsbereich I hinaus erhöht wird, dominieren *Ohmsche Verluste* die Strom-Spannungs-Abhängigkeit; dies ist in der Kennlinie durch einen nahezu linearen Verlauf gekennzeichnet (Bereich II in Abbildung 4-2-6). Diese Spannungsverluste entstehen infolge des Widerstandes, der den Ionen im Elektrolyten und den Elektronen beim Ladungstransport in den elektrisch leitenden Brennstoffzellen-Komponenten entgegengesetzt wird. Die Ladungsträger (Elektronen oder Ionen) werden dabei von der Elektrode, wo sie erzeugt werden, zur Elektrode hin bewegt, wo sie verbraucht werden. Der Ladungstransport bzw. Ladungsfluss der Ionen ist auf Grund ihrer wesentlich größeren Masse deutlich schwieriger als der Elektronentransport; deshalb resultieren die Ohmschen Verluste hauptsächlich aus den Widerständen bei der ionischen Leitung. Der Ladungsfluss i ist dabei die auf eine Querschnittsfläche normalisierte Durchflussrate (in $\text{C cm}^{-2} \text{s}^{-1} = \text{A cm}^{-2}$); Ladungsfluss und Stromdichte sind somit äquivalente Begriffe.

Damit der Ladungstransport stattfindet, muss eine Kraft auf die Ladungsträger ausgeübt werden. In Brennstoffzellen sind elektrische Triebkräfte in Form eines elektrischen Potenzialgradienten, chemische Triebkräfte in Form eines chemischen Potenzialgradienten und mechanische Triebkräfte in Form eines Druckgradienten die Haupttriebkräfte, die den Ladungstransport bewirken. Die Krafteinwirkung auf Elektronen und Ionen ist dabei unterschiedlich. Die Akkumulation bzw. Abnahme von Elektronen an den beiden Elektroden erzeugt einen Spannungsgradient, der den Transport der Elektronen von der Anode zur Kathode antreibt. Im Elektrolyten erzeugt die Akkumulation bzw. Abnahme von Protonen beides, einen Spannungsgradient und einen Konzentrationsgradient. Diese gekoppelten Gradienten treiben dann den Ionen- bzw. Protonen-Ladungstransport von der Anode zur Kathode an, bei dem die elektrische Triebkraft dominiert; der chemische Konzentrationsgradient ist deutlich geringer. Der Ladungsfluss ist dabei direkt proportional zur elektrischen Leitfähigkeit σ , die den relevanten Kopplungskoeffizient zwischen Ladungsfluss und elektrischen Triebkräften darstellt [O'Hayre+06]. Der durch den intrinsischen Widerstand des Elektrolyten und den elektrisch leitenden Brennstoffzellen-Komponenten verursachte Spannungsverlust beim Ladungstransport gehorcht dabei dem Ohmschen Gesetz:

$$\Delta V_{\text{Ohm}} = i \cdot R_i \quad (4.2-37)$$

Der gesamte innere Zellwiderstand R_i ist dabei die Summe aus dem ionischen $R_{i,I}$, dem elektronischen $R_{i,E}$ und dem Kontaktwiderstand $R_{i,K}$. Die ohmschen Widerstände im Elektrolyten $R_{i,I}$ und in den Kontaktstellen zwischen den einzelnen leitenden Brennstoffzellen-Komponenten $R_{i,K}$ sind bestimmend, $R_{i,E}$ kann prinzipiell vernachlässigt werden. Typische R_i -Werte einer NT-PEM-Brennstoffzelle liegen bei $0.1 - 0.2 \, \Omega \, \text{cm}^2$ [Barbir05]. Möglichkeiten zur Reduzierung von R_i bestehen in der Verwendung von Elektroden mit hoher Leitfähigkeit, Brennstoffzellen-Komponenten mit geringem Kontaktwiderstand und dem Einsatz von möglichst dünnen Membranen. Die Membran darf jedoch auf Grund mechanischer und elektrischer Anforderungen eine Mindestdicke nicht unterschreiten.

Konzentrations-Verluste ΔV_{Konz}

Eine Brennstoffzelle muss im Betrieb kontinuierlich mit Brennstoff und Oxidanten versorgt werden und gleichzeitig müssen die Reaktionsprodukte entfernt werden, um das „Ersticken“ der Brennstoffzelle zu verhindern. Dieser Prozess der Versorgung mit Edukten und der Entfernung der Produkte wird als *Brennstoffzellen-Massentransport* bezeichnet. Ein schlechter bzw. mangelhafter Massentransport führt zu signifikanten Leistungsverlusten in der Brennstoffzelle. Dabei ist eine optimale Edukt- und Produkt-Kon-

zentration in der katalytischen Schicht für die Brennstoffzellen-Leistung entscheidend. Konsequenterweise führt eine Edukt-Verminderung oder eine Produkt-Akkumulation in der katalytischen Schicht zu Leistungsverlusten; diese Verluste werden als *Konzentrations-* oder *Diffusions-Überspannungen* bezeichnet. Im Gegensatz zu den Ohmschen Verlusten, bei denen die Verluste beim Transport von geladenen Spezies entstehen, werden die Konzentrationsverluste beim Massentransport von ungeladenen Spezies verursacht. Ungeladene Spezies werden nicht von Spannungsgradienten beeinflusst, stattdessen sind Konvektions- und Diffusions-Kräfte bestimmend. Dabei sind die konvektiven Kräfte in der Fluidströmung der Gaskanäle dominierend, während der Spezies-Massentransport in den katalytischen Schichten und den porösen Diffusionsschichten durch Diffusion bestimmt wird [O'Hayre+06].

Wenn die Stromstärke über den Arbeitsbereich II in Abbildung 4.2-6 hinaus erhöht wird, treten Reaktionszustände auf, in denen die Edukt-Spezies H_2 und O_2 schneller durch die elektrochemische Reaktion an der Elektrodenoberfläche verbraucht werden, als der Antransport zu den Reaktionszentren erfolgen kann. Dies führt vor allem bei hohen Stromdichten zur Ausbildung von Konzentrationsgradienten infolge von Diffusions-Limitierungen. Bei einer mit Wasserstoff betriebenen Brennstoffzelle sind die Konzentrations-Überspannungen an der Kathode dominierend. Dies liegt zum einen im wesentlich langsameren Diffusionsverhalten des Sauerstoffs begründet und zum anderen wird im Luftbetrieb die Sauerstoffkonzentration in den Reaktionszentren auf Grund des verringerten Sauerstoff-Partialdrucks in der Luft begrenzt. Der überschüssige an der Reaktion nicht beteiligte Stickstoff kann zudem Inertgasposter ausbilden, die die Sauerstoffdiffusion zusätzlich behindern [Smol05]. Ein weiterer nicht zu vernachlässigender diffusionshemmender Faktor ist der unvollständige Abtransport des an der Kathode entstehenden flüssigen Produktwassers. Insbesondere bei hohen Stromdichten kann das flüssige Produktwasser nicht schnell genug abtransportiert werden, so dass der Stofftransport massiv behindert wird. Bei Brennstoffzellen mit erhöhten Betriebstemperaturen, in denen das Produktwasser gasförmig vorliegt, treten diese Probleme nicht auf. Das steile Abfallen der Polarisationskurve im Arbeitsbereich III in Abbildung 4.2-6 ist hier nicht zu beobachten.

Die Bestimmung der durch die Konzentrations-Polarisation verursachten Spannungsverluste macht eine nähere Betrachtung der Konvektions- und Diffusions-Vorgänge im Strömungs- bzw. Gaskanal, der Diffusionsschicht und der katalytischen Schicht erforderlich. Die konvektive Vermischung von Edukt- und Produkt-Spezies in den Strömungskanälen erzeugt eine konstante Massen-Spezies-Konzentration außerhalb der Diffusionsschicht. Der Verbrauch bzw. die Erzeugung von Spezies innerhalb der katalytischen Schicht führt dort zu einer Edukt-Verminderung und Produkt-Akkumulation. Über der Diffu-

sionsschicht bildet sich dadurch zwischen Edukt-Spezies-Konzentration im Gaskanal c_E^G und der Edukt-Spezies-Konzentration in der katalytischen Schicht c_E^K ein negativer Konzentrationsgradient aus. Zwischen den entsprechenden Produkt-Spezies-Konzentrationen c_P^G und c_P^K entsteht auf Grund der Akkumulationseffekte ein positiver Konzentrationsgradient. Mit Hilfe der Nernst-Gleichung (4.1-47) können jetzt die Spannungsverluste auf Grund der Verringerung des Konzentrationsgradienten zwischen den Edukt-Spezies-Konzentrationen bestimmt werden (Die folgende Rechnung kann auch in analoger Art und Weise entwickelt werden, wenn anstatt der Edukt-Verringerungs- die Produkt-Akkumulations-Effekte betrachtet werden):

$$\Delta V_{\text{Konz,K}} = E_{\text{Nernst}}^G - E_{\text{Nernst}}^K = \left(E_{\text{rev}} - \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln \frac{1}{c_E^G} \right) - \left(E_{\text{rev}} - \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln \frac{1}{c_E^K} \right) = \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln \frac{c_E^G}{c_E^K} \quad (4.2-38)$$

In Gleichung (4.2-38) ist E_{Nernst}^G die Nernst-Spannung bei der Konzentration der Edukt-Spezies im Gaskanal und E_{Nernst}^K die Nernst-Spannung bei der Konzentration der Edukt-Spezies in der katalytischen Schicht. Der Diffusionsfluss j der Edukt-Spezies im Gaskanal und in der katalytischen Schicht kann nach dem Fickschen Diffusionsgesetz in Abhängigkeit der Elektroden Dicke δ (Dicke der Diffusionsschicht), der effektiven Diffusivität D^{eff} in der katalytischen Schicht, der Faraday Konstante F und der Ladungszahl n bestimmt werden [O'Hayre+06]:

$$j = -n \cdot F \cdot D^{\text{eff}} \cdot \frac{c_E^K - c_E^G}{\delta} \quad (4.2-39)$$

Die „effektive“ Diffusivität D^{eff} ist auf Grund der komplexen Struktur und der Tortuosität der Elektrode niedriger als die „nominale“ Diffusivität. Die Berechnung von D_{eff} wird in Kapitel 7.4 noch näher erläutert. Nach Umstellung von Gleichung (4.2-39) folgt dann:

$$c_E^K = c_E^G - \frac{j \cdot \delta}{n \cdot F \cdot D^{\text{eff}}} \quad (4.2-40)$$

Die Edukt-Konzentration an der Katalysatoroberfläche ist damit umgekehrt proportional zur Stromdichte. Die maximale Stromdichte wird erreicht, wenn die Edukt-Konzentration in der katalytischen Schicht auf Null abgesunken ist; eine höhere Stromdichte ist nicht möglich. Diese maximale Stromdichte wird auch als limitierende oder Grenzstromdichte j_L bezeichnet. Die limitierende Stromdichte j_L kann mit Gleichung (4.2-39) berechnet werden, indem c_E^K auf Null gesetzt wird:

$$j_L = n \cdot F \cdot D^{\text{eff}} \cdot \frac{c_E^G}{\delta} \quad (4.2-41)$$

Aus Gleichung (4.2-41) kann dann mit Hilfe von j_L die Edukt-Konzentration im Gaskanal bestimmt werden:

$$c_E^G = \frac{j_L \cdot \delta}{n \cdot F \cdot D^{\text{eff}}} \quad (4.2-42)$$

Durch Kombination der Gleichungen (4.2-38), (4.2-39) und 4.2-41) erhält man eine Gleichung zur Bestimmung der Spannungsverluste auf Grund des Konzentrationsgradienten:

$$\Delta V_{\text{Konz,K}} = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{j_L}{j_L - j} \right) \quad (4.2-43)$$

Ein weiterer Konzentrationseffekt, der die Brennstoffzellen-Leistung beeinflusst, ist die Abhängigkeit der Reaktionskinetik von der Edukt- und Produkt-Konzentration in den Reaktionszentren. In der Butler-Volmer-Gleichung (4.2-24) kann diese Konzentrationsabhängigkeit berücksichtigt werden. Nach entsprechenden Umformungen, in denen der zweite Term in der Butler-Volmer Gleichung vernachlässigt wird, erhält man eine Berechnungsgleichung zur Bestimmung der durch den kinetischen Konzentrationseffekt zusätzlich verursachten Aktivierungs-Verluste (Auf eine Herleitung wird hier verzichtet siehe [O'Hayre+06]):

$$\Delta V_{\text{Konz,R}} = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \ln \left(\frac{j_L}{j_L - j} \right) \quad (4.2-44)$$

Gleichung (4.2-44) unterscheidet sich von Gleichung (4.2-43) nur durch den Faktor α . In der Summe von $\Delta V_{\text{Konz,K}}$ und $\Delta V_{\text{Konz,R}}$ ergibt sich dann abschließend folgende Berechnungsgleichung zur Bestimmung der Spannungsverluste auf Grund der Konzentrations-Polarisation:

$$\Delta V_{\text{Konz}} = \left(\frac{R \cdot T}{n \cdot F} \right) \cdot \left(1 + \frac{1}{\alpha} \right) \cdot \ln \left(\frac{j_L}{j_L - j} \right) = c \cdot \ln \left(\frac{j_L}{j_L - j} \right) \quad (4.2-45)$$

Nach Gleichung (4.2-45) fällt das Zellpotenzial bei der Annäherung an die Grenzstromdichte abrupt ab. Dieses Verhalten entspricht nicht den tatsächlichen Gegebenheiten im praktischen Brennstoffzellenbetrieb, wo der Abfall viel weicher erfolgt. Deswegen verwendet man bei der Bestimmung der Konzentrationsverluste eher empirische Ansätze [Barbir05].

Summe aller Polarisations-Verluste – Betriebs-Zellspannung

Die Betriebs-Zellspannung ergibt sich nach Gleichung (4.2-31) aus der reversiblen Spannung abzüglich aller Verlustspannungen. Die Aktivierungs-Überspannungen sind dabei die mit Abstand größten Verluste bei jeder Stromdichte. Aktivierungs- und Konzentrations-Polarisation können sowohl an der Anode als auch an der Kathode auftreten. Die Betriebs-Zellspannung ist deshalb:

$$E_{\text{Zelle}} = E_{\text{rev}} - (\Delta V_{\text{akt}} + \Delta V_{\text{Konz}})_A - (\Delta V_{\text{akt}} + \Delta V_{\text{Konz}})_K - \Delta V_{\text{Ohm}} \quad (4.2-46)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen (4.2-33), (4.2-34), (4.2-37) und (4.2-44) in Gleichung (4.2-31) kann eine Beziehung zwischen Betriebs-Zellpotenzial und Stromdichte, die so genannte Polarisationskurve, hergeleitet werden [Barbir05]:

$$E_{\text{Zelle}} = E_{\text{rev}} - \frac{R \cdot T}{\alpha_K \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{j}{j_{0,K}} \right) - \frac{R \cdot T}{\alpha_A \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{j}{j_{0,A}} \right) - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \left(\frac{j_{L,K}}{j_{L,K} - j} \right) - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{j_{L,A}}{j_{L,A} - j} \right) - j \cdot R_i \quad (4.2-47)$$

Wenn zusätzlich die Mischpotenzialverluste nach Gleichung (4.2-32) mit einbezogen werden, ergibt sich folgende Berechnungsgleichung für das Betriebs-Zellpotenzial:

$$E_{\text{Zelle}} = E_{\text{rev}} - \frac{R \cdot T}{\alpha_K \cdot F} \ln \left(\frac{j_{\text{ext}} + j_{\text{Verlust}}}{j_{0,K}} \right) - \frac{R \cdot T}{\alpha_A \cdot F} \ln \left(\frac{j_{\text{ext}} + j_{\text{Verlust}}}{j_{0,A}} \right) - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \left(\frac{j_{L,K}}{j_{L,K} - j_{\text{ext}} - j_{\text{Verlust}}} \right) - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \left(\frac{j_{L,A}}{j_{L,A} - j_{\text{ext}} - j_{\text{Verlust}}} \right) - (j_{\text{ext}} - j_{\text{Verlust}}) \cdot R_{i,I} - j_{\text{ext}} \cdot (R_{i,E} + R_{i,K}) \quad (4.2-48)$$

Wenn man die Anoden-Verluste vernachlässigt, erhält man aus Gleichung (4.2-47) folgende vereinfachte Berechnungsgleichung, die eine ausreichend genaue Näherung zur Bestimmung der Brennstoffzellen-Polarisationskurve darstellt [Barbir05]:

$$E_{\text{Zelle}} = E_{\text{rev}} - \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot F} \ln \left(\frac{j}{j_0} \right) - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \left(\frac{j_L}{j_L - j} \right) - j \cdot R_i \quad (4.2-49)$$

5 Polymerelektrolytmembranen in Brennstoffzellen

Wie in Abschnitt 3.3 bereits erläutert, unterscheiden sich die einzelnen Brennstoffzellentypen in der Art des verwendeten Elektrolyten. Prinzipiell lassen sich die verwendeten Elektrolyte in wässrige (AFC, PAFC), polymere (PEMFC, DMFC) und keramische (MCFC, SOFC) Elektrolytklassen einteilen, die sich in den mobilen Ladungsträgern und den daraus resultierenden Anoden- und Kathoden-Reaktionen unterscheiden. Die in PEM-Brennstoffzellen verwendeten Protonen leitenden Polymerelektrolytmembranen bieten dabei auf Grund ihrer guten Leitfähigkeit und der geringen Dicke (0.02 – 0.2 mm) sehr hohe Leistungsdichten. Allerdings müssen die Unterschiede in den Elektrolytmaterialien bei Temperaturen unter 100 °C (NT-PEMFC) und über 100 °C (HT-PEMFC) und die daraus resultierenden speziellen Betriebsbedingungen beachtet werden.

5.1 Grundsätzliche Anforderungen für den Betrieb in Brennstoffzellen

Die grundlegenden Funktionseigenschaften von Polymerelektrolyt- bzw. Kationenaustauscher (Ionomer)-Membranen in PEM-Brennstoffzellen wurden bereits in Abschnitt 3.2.1 erläutert. Die daraus resultierenden Anforderungen an den Elektrolyt hinsichtlich einer effizienten Stromerzeugung und einer möglichst langen Betriebsdauer können wie folgt zusammengefasst werden [Meier04, O'Hayre+06, Rösler05, RuffRol05]:

- Hohe ionische (protonische) und niedrige elektronische Leitfähigkeit,
- hohe chemische Beständigkeit - sowohl in der Oxidations- als auch in der Reduktionsumgebung,
- angemessene thermische und mechanische Stabilität,
- niedrige Permeabilität gegenüber den Eduktgasen H_2 und O_2 und
- leichte Herstellbarkeit.

Zur Minimierung des Elektrolyt-Transportwiderstands sollte die Membran so dünn wie möglich sein. Dies steht prinzipiell in direktem Widerspruch zu der erforderlichen thermischen und mechanischen Stabilität der Membran; deshalb muss hier ein geeigneter Kompromiss zwischen minimaler Membrandicke und ausreichender thermischer und mechanischer Beständigkeit gefunden werden. Ein weiteres Problem besteht darin, einen Polymerwerkstoff zu finden, der sowohl in der stark reduzierenden Umgebung der Anode als auch in der stark oxidierenden Umgebung der Kathode chemisch stabil bleibt.

5.2 Ionische Leitung in Polymerelektrolytmembranen

Die ionische Leitfähigkeit in einem Elektrolyt ist ein Maßstab dafür, wie gut der Ladungstransport im Polymer unter der Einwirkung eines elektrischen Feldes bewältigt wird. Die Leitfähigkeit wird dabei durch die Anzahl bzw. die Konzentration der Ladungsträger und die Mobilität dieser Träger im Polymer beeinflusst. Die Leitfähigkeitseigenschaften werden konsequenterweise durch die Struktur und den Leitungs- bzw. Transportmechanismus im Polymer bestimmt. Im Gegensatz zur elektronischen Leitung, bei der sich die aus dem Atomgitter losgelösten Valenz-Elektronen frei im Metall zwischen den fixierten intakten Ionen bewegen können, ist die ionische Leitung bzw. die Protonenleitung in Polymeren auf das Vorhandensein von *fixierten Ladungsstellen* und *freiem Volumen* in der Polymerstruktur angewiesen, über die die ionischen Ladungsträger in einem *Vehikel-Mechanismus* transportiert werden können. Die fixierten Ladungsstellen, die eine der ionischen Ladungsträger entgegen gesetzte Ladung haben sollten, stellen dabei temporäre Zentren zur Verfügung, in denen die sich bewegenden Ionen bzw. Protonen aufgenommen oder freigesetzt werden können [O'Hayre+06].

Das Vorhandensein von freiem Volumen (kleine Hohlrumporen-Strukturen) im Polymer verbessert die Bewegungsfähigkeit der Protonen bzw. H^+ -Ionen im Polymer. Eine Erhöhung des freien Volumens im Polymer vergrößert dabei den Bereich für kleinstrukturelle Vibrationen und Bewegungen im Polymer, die im physikalischen Transfer der Ionen von Stelle zu Stelle durch das Polymer resultieren. Das freie Volumen im Polymer ermöglicht erst den Vehikel-Transportmechanismus der Ionen, bei dem die Ionen bzw. Protonen durch einen Hohlraum freien Volumens von den „Vehikeln“ oder dem „Protonensolvens“ durch Selbstdiffusion transportiert werden. In Polymerelektrolytmembranen für NT-PEM-Brennstoffzellen auf Basis von Nafion® übernimmt Wasser die Funktion des Protonensolvens. Bei HT-PEM-Brennstoffzellen auf Basis von Polybenzimidazol (PBI) als Elektrolytmaterial wird Wasser als Protonensolvens durch Phosphorsäure ersetzt, die eine ähnlich hohe Protonenleitfähigkeit wie Wasser besitzt, aber eine Nutzung bei Temperaturen oberhalb des Siedepunktes von Wasser bis zu 200 °C ermöglicht [Hinz05]. Der strukturelle Aufbau und der Protonentransport in Nafion®- und PBI-basierten Polymerelektrolytmembranen werden in den nachfolgenden Kapiteln noch ausführlich erläutert.

Ist die Bewegungsfähigkeit bzw. Mobilität des Protonensolvens stark eingeschränkt oder nicht mehr vorhanden (immobilisiert), können die Protonen nicht mehr oder nur noch sehr eingeschränkt mit dem Solvens diffundieren und der Protonentransport über den Vehikel-Mechanismus kann dann nur noch

geringfügig bzw. gar nicht mehr stattfinden. Der Ionen- bzw. Protonen-Transport in Polymerelektrolytmembranen erfolgt dann nach dem Strukturdiffusions-Mechanismus (auch Tunnel- oder Grotthus-Mechanismus). Während das Protonensolvens beim Vehikel-Mechanismus als Träger fungiert, der die Protonen durch Selbstdiffusion transportiert, wird das Proton bei der Strukturdiffusion quasi von einem Solvens-Molekül zum anderen weitergereicht bzw. das Proton hüpft von einem Träger-Molekül zum anderen [Scharf03]. Dieser Transportvorgang ist relativ komplex und wird im folgenden Abschnitt 5.4 noch näher erläutert.

Die Immobilisierung des Protonensolvens ist pauschal keine nachteilige Funktionseigenschaft von Polymerelektrolytmembranen, sondern eine bei einigen Membrantypen erwünschte vorteilhafte Eigenschaft. So findet der Protonentransport in Membranen auf Basis einer PBI/Phosphorsäure-Mischung in einer niedermolekularen Phase statt, die zum Herausdiffundieren des Protonensolvens (hier Phosphorsäure) führen kann, was die Membran und damit die Brennstoffzelle zerstören kann. Das Herausdiffundieren der Phosphorsäure kann hier durch Immobilisierung des Protonensolvens verhindert werden [Hinz05].

5.3 Polymerelektrolyt-Klassifikation

Das wohl am häufigsten verwendete Elektrolytmaterial in PEM-Brennstoffzellen ist Nafion[®] auf Basis eines Perfluorsulfonsäure (PFSS)-Ionomers. Der relativ hohe Preis von Nafion[®], die Limitierung auf eine Betriebstemperatur deutlich unterhalb des Siedepunktes von Wasser (max. 85 °C bei Umgebungsdruck), das komplexe Wassermanagement und die starke CO-Empfindlichkeit (< 20 ppm) haben im letzten Jahrzehnt zu einer Reihe von Neu- und Weiterentwicklungen von Elektrolytmembranen für Brennstoffzellen geführt. Diese neu entwickelten Polymerelektrolyte lassen sich prinzipiell in folgende Klassen einteilen [Hinz05, Holdcr+06, Inzelt+00, Kreuer+93, Meier04, Quart+06, RodKer01, Savado04, XiaD03]:

- Modifizierte PFSS-Iomere auf Nafion[®]-Basis, bei denen feste anorganische Protonenleiter, wie SiO₂, TiO₂, ZrO₂ oder ZrP in das Polymer eingelagert werden, die zu einer Stabilisierung der Nanostruktur und dadurch zu einer verbesserten mechanischen und thermischen Beständigkeit und zu einer erhöhten Wasserspeicherfähigkeit führen. Bei Drücken von 3 bar sind hier Betriebstemperaturen von bis zu 130 °C möglich [AlbCasc03, Kerres01].
-

- Fluorfreie thermisch beständige Ionomere auf Polyaryl-Basis, wie sulfonierte Polyetherketone (SPEK, SPEEK), Polyetherketone (PEK, PEEK), sulfonierte Polysulfone (SPSF), Polysulfone (PSF), sulfonierte Polyimide (PI), sulfonierte Polyarylenethersulfone (SPSF), Poly(p-phenylene) und sulfonierte Polybenzimidazole (PBI). Diese Ionomere haben eine hohe chemische und mechanische Beständigkeit und weisen im Vergleich zu den perfluorierten Ionomeren eine höhere thermische Stabilität auf. Durch die Sulfonierung werden Leitfähigkeiten wie bei Nafion® erreicht. Diese Ionomere benötigen ebenfalls Wasser als „Protonensolvens“, doch die Separation (siehe Abschnitt 5.4) und die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Gasbefeuchtung sind hier weniger ausgeprägt, wodurch das Wassermanagement vereinfacht wird. Dies ermöglicht auch bei erhöhten Temperaturen von bis zu 160 °C und entsprechenden Betriebsdrücken eine ausreichend hohe Brennstoffzellenleistung [Alberti+00, Alberti+01]
- Die dritte Klasse sind Ionomere, bei denen Wasser als Protonensolvens durch andere Substanzen wie Phosphorsäure oder Imidazol ersetzt wird, die ähnlich gute Protonentransporteigenschaften wie Wasser haben [Scheff+a07]. Der höhere Siedepunkt von Phosphorsäure und Imidazol erlaubt gegenüber Wasser eine wesentlich höhere Betriebstemperatur von bis zu 200 °C. Die Dotierung bzw. die Einlagerung der Phosphorsäure kann dabei mit SPSF- oder PBI-Polymeren als Elektrolytmaterial erfolgen; bei Imidazol ist dies ebenfalls auf Basis von SPSF-Polymeren möglich. Diese Ionomere zeichnen sich durch ein gutes Leistungsverhalten bei erhöhten Temperaturen und eine hohe thermische und chemische Beständigkeit, und hier insbesondere durch eine hohe Oxidationsstabilität aus [Link+00]. Weitere Vorteile dieser nicht wassergebundenen Ionomere sind die wesentlich erhöhte CO-Toleranz (> 1 % bei Temperaturen ab 160 °C) und die durch den Wegfall des Wassermanagements wesentlich vereinfachte Betriebsweise [Scheff+b07]. Die experimentellen Versuche mit HT-PEM-Brennstoffzellen im Rahmen dieser Arbeit wurden mit Phosphorsäure dotierten Polymerelektrolytmembranen auf PBI-Basis durchgeführt.

5.4 Struktureller Aufbau und Protonentransport in Nafion®-Membranen

Nafion® ist ein eingetragenes Warenzeichen von DuPont, das dort auch entwickelt wurde. Nafion®-Membranen sind in verschiedenen Dicken (ca. 50 – 250 μm) erhältlich und haben ein Molekulargewicht von ca. 10^5 - 10^6 . Die Typ-Bezeichnung erfolgt mit einer drei- oder vierstelligen Zahl, wobei die ersten

beiden Ziffern das Äquivalentgewicht und die letzte bzw. die letzten beiden Ziffern die Dicke im trockenen Zustand bezeichnen. Eine Membran mit der Typ-Bezeichnung Nafion® 117 hat ein Äquivalentgewicht von 1100 g/mol (11·100) und eine Dicke von 7 mils (1 mil = 1/1000 Zoll = 25 μm), was einer Dicke von ca. 175 μm entspricht. Nafion®-ähnliche Membranmaterialien wurden von verschiedenen Herstellern, wie z. B. Asahi Glass (Flemion®), Asahi Chemical (Aciplex®) und Dow Chemical (Dow®) entwickelt und sind kommerziell erhältlich.

Die Grundgerüst- bzw. die Backbone-Struktur von Nafion® ist ähnlich der von Polytetrafluorethylen (Teflon®). Im Vergleich zu Teflon® besitzt Nafion® zusätzlich funktionelle Sulfonsäure-Gruppen (SO_3H^+), die die Ladungsstellen für den Protonentransport bereitstellen. Das Teflon®-Grundgerüst sorgt dabei für die erforderliche mechanische Stabilität der Membran. Nafion® ist somit ein zusammengesetztes Polymer aus Teflon® und verschiedenen perfluorsulfonierten Monomeren mit ionischen Eigenschaften. In Abbildung 5.4-1 ist die chemische Struktur von Nafion® dargestellt:

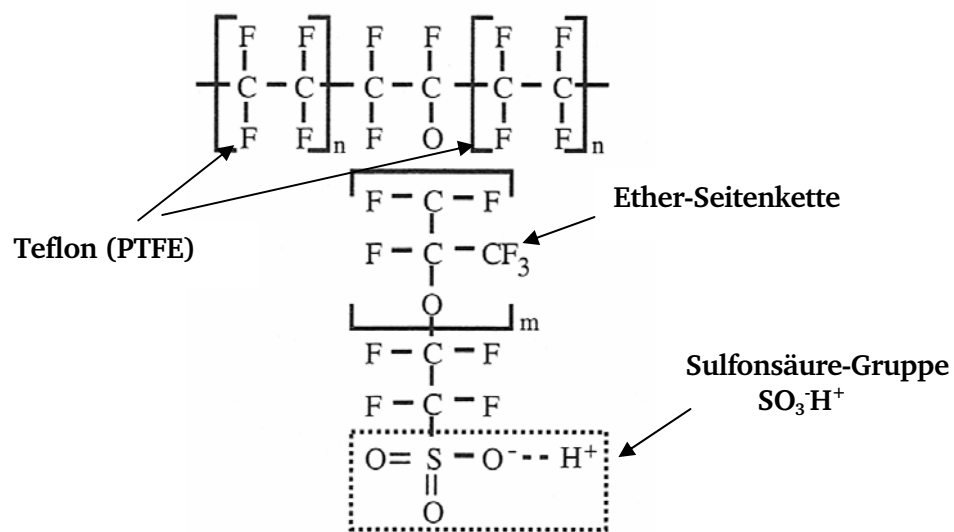


Abbildung 5.4-1: Chemische Struktur von Nafion® [O'Hayre+06].

Die hydrophilen Sulfonsäure (SO_3H^+)-Gruppen sind über lange, perfluorierte Ether-Seitenketten an den Enden mit der hydrophoben PTFE-Backbone-Struktur verbunden. Die beweglichen SO_3H^+ -Gruppen neigen auf Grund ihrer ionischen Eigenschaften dazu, sich von den Enden der Seitenketten der Gesamtstruktur zu lösen und sich in ausgelagerten Gruppen anzuordnen. Diese Separation findet bereits im trockenen Zustand des Polymers statt. Wenn Wasser in die Membran gelangt, werden diese hydrophilen SO_3H^+ -Gruppen hydratisiert und die Membran quillt auf. Dies führt zur Ausbildung einer Mikrostruktur im Polymer mit sog. Ionenclustern, die untereinander durch sog. Ionenkanäle verbunden sind.

Die Ionencluster und –kanäle durchziehen die gesamte schwammige PTFE-Grundstruktur mit einem Netzwerk, in dem der Protonentransport stattfinden kann [Meier04, Ulbr06]. Abbildung 5.4-2 veranschaulicht diese Zusammenhänge:

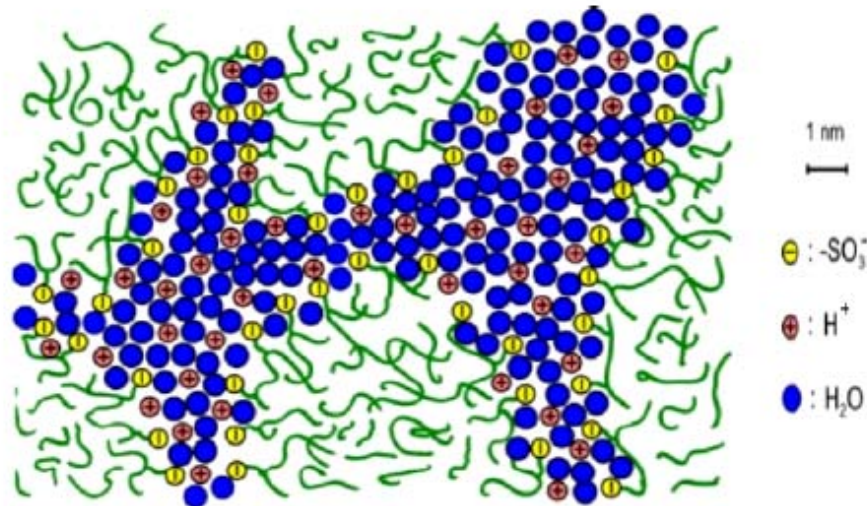


Abbildung 5.4-2: Netzwerk einer gequollenen Nafion®-Membran mit Ionenclustern und Ionenkanälen [WBZUP08]

Wie in Abbildung 5.4-2 dargestellt, entstehen auf Grund des freien Volumens im Polymer nanometergroße Poren, in denen sich die Cluster- und Kanalstruktur für den wässrigen Protonentransport ausbilden können. In den Clustern findet dabei eine Wechselwirkung zwischen den SO_3H^+ -Gruppen und den H_2O -Dipolen statt, die dazu führt, dass sich das gesamte Befeuchtungswasser in den hydrophilen Clustern befindet. Die Wände der Mikroporen, in den sich die Cluster ausbilden, werden dabei von SO_3H^+ -Gruppen umrahmt. Die H^+ -Ionen lösen sich durch das in den Poren vorhandene Wasser von den Sulfonsäure-Ketten ab und bilden Hydronium-Komplexe (H_3O^+), die dann in der wässrigen Phase transportiert werden können. Die SO_3^- -Ionen bleiben dann als Festladungs-Ionen zurück. Zusätzlich beschleunigt die hydrophobe Wasser abstoßende Natur des Teflon-Grundgerüsts den Wassertransport durch die Membran.

Meier [Meier04] kommt in seiner Arbeit zu der Schlussfolgerung, dass Kapillardruckeffekte in Nafion®-Membranen keine Rolle spielen. Eine Membran stellt ein mikroporöses Poren-Netzwerk dar, dessen Geometrie die Transporteigenschaften bestimmt. In einem derartigen Poren-Netzwerk kann der durch hydraulische Permeation angetriebene Stofftransport in den Mikroporen über die Diffusion dominieren. Diese hydraulische Permeation wird durch im mikroporösen Netzwerk der Membran auftretende kapil-

lare Kräfte bewirkt. Da es sich beim Kapillardruck um ein Grenzflächenphänomen handelt, das in Poren auftritt, die mit mehreren Fluiden mit unterschiedlichen Oberflächenspannungen gefüllt sind, trifft diese Bedingung auf Nafion®-Membranen nicht zu. Im Mikroporen-Netzwerk von Nafion®-Membranen sind die durch die Membran transportierten Gase im Porenfluid gelöst und bilden keine separate Phase.

Zur Aufrechterhaltung einer hohen Leitfähigkeit muss die Nafion-Membran vollständig mit flüssigem Wasser hydratisiert werden; die Wasseraufnahme kann dabei bis zu 50 Gewichts- % des Polymers betragen. Dies wird im Brennstoffzellenbetrieb durch die Befeuchtung der Brenn- und Oxidationsgase erreicht. Der Wassergehalt in der Membran ist dabei in der Regel als Anzahl der Wassermoleküle $n_{\text{H}_2\text{O}}$ pro Anzahl Festladungs-Ionen $n_{\text{SO}_3^-}$ definiert [Barbir05]:

$$\lambda = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{SO}_3^-}} \quad (5.4-1)$$

Bei vollständiger Hydratation kann das Volumen von Nafion® um bis zu 22 % zunehmen; die Wasseraufnahme kann dabei sowohl aus der Flüssig- als auch aus der Gasphase erfolgen. Die resultierende Wasseraufnahme aus der völlig gesättigten Dampfphase ist mit $\lambda = 14$ paradoxerweise signifikant niedriger als die Wasseraufnahme aus der flüssigen Phase ($\lambda = 22$), obwohl beide Phasen bei gleicher Temperatur im chemischen Gleichgewicht stehen. Dieses sog. Schroeder-Paradoxon lässt sich dadurch erklären, dass sich die beweglichen Sulfonsäure-Gruppen in Gegenwart von flüssigem Wasser an der Membranoberfläche befinden, wodurch die Wasseraufnahme erleichtert wird. Ohne flüssiges Wasser lagern sich die Sulfonsäure-Gruppen unterhalb der Membranoberfläche an. Dadurch wirkt die Membranoberfläche hydrophob und die Gleichgewichtseinstellung wird stark behindert; dies führt zu einer geringeren Wasseraufnahme als aus der Flüssigphase [Meier04].

Wenn die Hydratation der Membran durch die Befeuchtung der Edukt-Gase erfolgt und Wasser in der Brennstoffzelle dampfförmig vorliegt, ist die geringere maximale Wasseraufnahme aus der Dampfphase zu berücksichtigen. Generell nimmt die Protonenleitfähigkeit mit steigendem Wassergehalt linear zu. Der minimale Wassergehalt, bei dem der Protonentransport nahezu nicht mehr stattfindet, liegt für Nafion®-Membranen bei $\lambda \sim 2$. Bei zu niedrigem Wassergehalt können die Cluster nicht mehr ausreichend mit Wasser versorgt werden, die Sulfonsäure-Gruppen werden dann nicht mehr dissoziiert und die Protonenleitung kommt zum Erliegen. Zusätzlich hängt die Wasseraufnahme von der Vorbe-

handlung der Membran ab; eine höhere Trocknungstemperatur und –dauer unter Vakuum führt so z. B. zu einer Verminderung der Wasseraufnahme unter sonst gleichen Bedingungen [Meier04].

Der Protonentransport in wässriger Lösung von Polymerelektrolytmembranen ist wesentlich komplexer, als bisher dargestellt. Bei niedrigem Wassergehalt erfolgt dieser Transport nach dem Vehikel-Mechanismus, der bereits in Abschnitt 5.2 erläutert wurde. Mit steigendem Wassergehalt befindet sich mehr bulkartiges²¹ Wasser in den Membranporen, was zur Ausbildung einer günstigen Nahordnung der beteiligten Spezies führt und der Strukturdiffusions-Mechanismus dominiert den Protonentransport [Meier04, Kreuer+04]. Wie bereits erläutert, liegen die Protonen nach der Ablösung von den SO_3H^+ -Gruppen in der wässrigen Phase als H_3O^+ -Ionen vor. Unter der Einwirkung des elektrischen Feldes zwischen den Elektroden gibt dann das positiv geladene Hydronium-Ion ein Proton ab, was zu einem freien Elektronenpaar eines benachbarten H_2O -Moleküls übertragen wird.

Molekulardynamik-Simulationen haben in den letzten Jahren zu einem besseren Verständnis dieser Transportvorgänge beigetragen. Danach liegt das H_3O^+ -Ion als dynamischer, solvatierter Komplex vor, der in sehr kurzen zeitlichen Abständen ($10^{-12} - 10^{-13}$ s) ständig zwischen einer H_5O_2^+ (Zundel-Ion)- und H_9O_4^+ (Eigen-Ion)-Struktur hin und herwechselt. Nach dem Strukturdiffusions-Mechanismus entsteht durch ein Überschuss-Proton zwischen zwei H_2O -Molekülen das Zundel-Ion H_5O_2^+ . Die Bewegung des Überschuss-Protons in der H-Brückenbindung des Zundel-Ions führt dann zur Bildung des Eigen-Ions H_9O_4^+ , bei dem die drei H_2O -Moleküle durch H-Brücken an die drei gleichwertigen Protonen des H_3O^+ -Ions gebunden sind [Meier04]. Die bestimmende Größe bei diesem Mechanismus ist die H-Brückenbindung als intermolekulare Wechselwirkung zwischen den Wassermolekülen. Bei der Bildung einer H-Brückenbindung werden die benachbarten Bindungen durch die Anwesenheit eines Überschuss-Protons geschwächt, während die Spaltung einer H-Brückenbindung die verbliebenen Bindungen stärkt. Da die effektive Energie zur Bindungsspaltung wesentlich geringer ist, führt die Anwesenheit eines Überschuss-Protons viel leichter zur Spaltung einer H-Brückenbindung [Hinz05]. Das Überschuss-Proton bevorzugt dabei die Umgebung in der Mitte des Zundel- oder des Eigen-Ions; dieser Bereich mit einem einzelnen Überschuss-Proton wird dabei als *protonischer Defekt* bezeichnet. In Abbildung 5.4-3 sind diese Vorgänge dargestellt:

²¹ bulk: engl. Großteil, Hauptteil, massig – reine wässrige Phase.

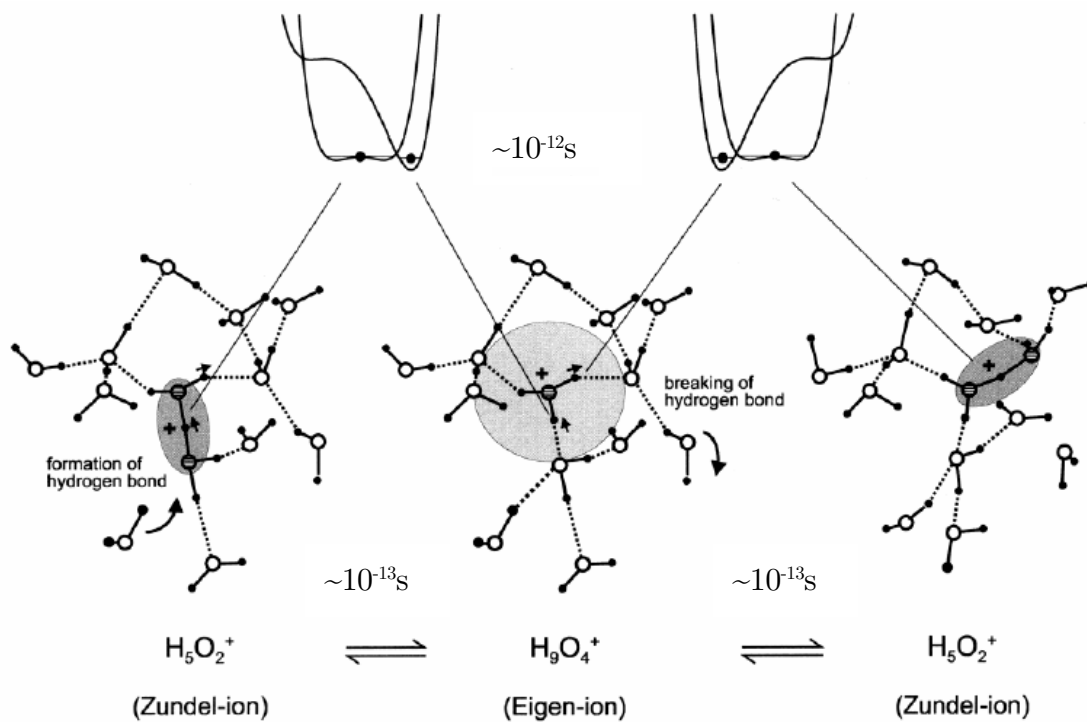


Abbildung 5.4-3: Darstellung des Strukturdiffusions-Mechanismus für den Ladungstransport von Protonen in Wasser [Kreuer+04, WBZUP08]

Das Zentrum des Bereichs mit der Überschuss-Ladung fällt dabei mit dem Symmetriezentrum des H-Brückenbindungsmusters zusammen; d. h. abseits der Bindungen mit dem gemeinsam geteilten Proton agiert jedes Wasser-Molekül des Zundel-Ions als ein Protonen-Donor (Spender) durch die zwei Wasserstoffbindungen und jedes der drei äußeren Wassermoleküle des Eigen-Ions agiert als ein Akzeptor für das H_3O^+ -Ion und ein zusätzliches Wassermolekül (siehe Abbildung 5.4-3). Änderungen in diesem H-Brückenbindungsmuster durch H-Bindung-Spaltungs- und –Bildungs-Prozesse verschieben das Zentrum der Symmetrie im Raum und folglich wird auch das Zentrum des Bereichs mit der Überschussladung verschoben. Dabei werden die H-Bindungen im Bereich der protonischen Überschussladungen zusammengedrückt und die H-Bindung-Spaltungs- und –Bildungs-Prozesse finden im äußeren Teil der Komplexe statt. Auf diese Art und Weise wird ein Zundel-Ion in ein Eigen-Ion konvertiert, das dann in eine der drei möglichen Zundel-Ionen transferiert wird. Voraussetzung für diesen Prozess der Protonen-Übertragung ist die Reorientierung der Wassermoleküle; dies ist hier auch der geschwindigkeitsbestimmende Schritt [Kreuer+98, Kreuer00, Kreuer+04].

Die Summe aller Protonenverschiebungen, die an den H-Bindung-Spaltungs- und –Bildungs-Prozessen beteiligt sind und die Protonenverschiebungen innerhalb der H-Bindungen des Zundel- und des Eigen-

Ions entsprechen dann der Netto-Verschiebung einer Einheitsladung, die nur dem sehr kleinen Abstand zwischen den beiden Protonen eines Wassermoleküls entspricht (ca. 200 pm). Die protonischen Ladungen folgen dabei der sich fortplanzenden H-Bindungs-Struktur, was für den Strukturdiffusions-Mechanismus charakteristisch ist. Der relativ schnelle Protonentransport durch diesen Mechanismus ist damit eng an die Dynamik des H-Brückenbindungs-Netzwerks gekoppelt [Kreuer+04, Kreuer+06].

Ein weiterer Transportvorgang, der mit den vorhin beschriebenen Protonentransport-Mechanismen eng verknüpft ist, ist der elektroosmotische Transport von nicht gebundenem Wasser. Dabei wird Wasser in der Hydrathülle der Protonen unter Einwirkung des elektrischen Feldes von der Anode zur Kathode transportiert. Dieser Transport von Wasser mit dem Protonenstrom findet statt, weil der Strukturdiffusions-Transport der Protonen in den Poren behindert ist [Meier04]. Dabei kann ein Proton, abhängig vom Wassergehalt, bis zu 3 Wassermoleküle in Richtung Kathode transportieren. Dies führt zur anodenseitigen Austrocknung in der Membran, was jedoch teilweise durch Rückdiffusion von Wasser von der Kathode zur Anode kompensiert wird. Diese Rückdiffusion findet auf Grund des starken Wasser-Konzentrationsgradienten statt, d. h. die Wasserkonzentration an der Kathode ist generell wesentlich höher als an der Anode. Bei dünnen Membranen kann die Wasser-Rückdiffusion ausreichend sein, um der Anoden-Austrocknung auf Grund des elektroosmotischen Wassertransports entgegenzuwirken; bei dickeren Membranen besteht jedoch die Gefahr der Austrocknung auf Anodenseite; hier muss dann der Membran das erforderliche Wasser über die Befeuchtung der Edukt-Gase zugeführt werden. Abbildung 5.4-4 veranschaulicht die Solvens- und Protonentransport-Vorgänge in einer Nafion®-Membran:

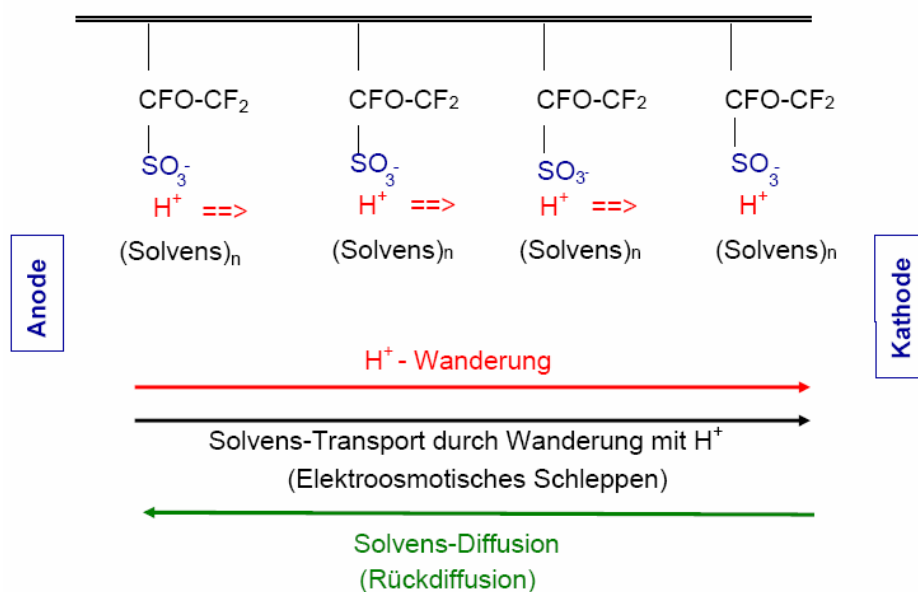


Abbildung 5.4-4: Solvens- und Protonentransport in Nafion®-Membranen [WBZUP08]

Die Rate, mit der sich das Produktwasser auf der Kathodenseite bildet, ist proportional zum Stromfluss und kann nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$N_{\text{H}_2\text{O,geb}} = \frac{i}{2 \cdot F} \quad (5.4-2)$$

Das auf der Kathodenseite entstehende Produktwasser diffundiert entlang des Konzentrationsgradienten zurück zur Anode. Die Menge des zurückdiffundierenden Wassers ist dabei proportional zum Diffusionskoeffizient und umgekehrt proportional zur Membrandicke, d.h. die Rückdiffusion ist umso stärker, je dünner die Membran ist. Wenn zwischen Anode und Kathode ein Druckunterschied vorhanden ist, kommt es zusätzlich noch zu einem Wassertransport entlang des Druckgradienten. Durch eine Druckerhöhung auf der Kathodenseite kann man so eine verstärkte Rückdiffusion zur Anode erzwingen, die das Austrocknen der Membran verhindert.

Auf der anderen Seite sollte ein Fluten der Zelle vermieden werden. Dabei sammelt sich flüssiges Wasser in der Zelle, das nicht ausgetragen wird. Dieser Zustand kann insbesondere bei hohen Stromdichten auftreten und führt durch die Behinderung des Stofftransports zu einem merklichen Leistungsabfall. Die Befeuchtung der Versorgungsgase führt generell zu einer Abnahme der reversiblen Zellspannung nach Gleichung (4.1-54), da der Wasserstoff- und der Sauerstoff-Partialdruck um den Betrag des Wasser-Partialdrucks vermindert wird.

5.5 Struktureller Aufbau und Protonentransport in PBI/Phosphorsäure-Membranen

Polybenzimidazol (PBI) ist ein hochtemperaturbeständiger thermoplastischer Kunststoff mit hervorragenden mechanischen Eigenschaften. Z. Zt. ist kein anderer technischer Kunststoff erhältlich, der bei Temperaturen über 205 °C eine derart hohe Wärmebeständigkeit und mechanische Stabilität aufweist. Die maximale Betriebstemperatur von PBI liegt bei 343 °C und die Glas temperatur bei 399 °C [Boed08]. Als unverstärktes Grundmaterial ist PBI unter der Bezeichnung Celazol[®] als eingetragenes Warenzeichen der Fa. Celanese²² kommerziell erhältlich. PBI zeichnet sich weiterhin durch seine hohe ionische Reinheit und seine exzellenten thermischen und elektrischen Isolationseigenschaften aus. PBI-Kunststoffe werden aus makromolekularen Ketten (Heterozyklen) des PBI-Polymers m-PBI (metapolybenzimidazole) hergestellt, dessen Monomer-Einheiten folgenden strukturellen Aufbau haben:

²² ehemals Höchst AG

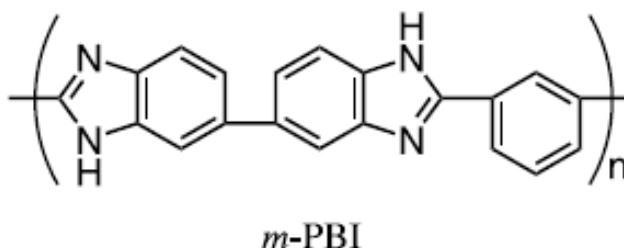


Abbildung 5.5-1: Chemische Struktur von *m*-PBI Poly(2,2'-*m*-phenylene 5,5'-bibenzimidazole) [Scherer+08].

Die kommerzielle PBI-Polymer-Synthese ist ein mehrstufiger Produktionsprozess. Das PBI-Polymer wird dabei aus 3,3', 4,4'-Tetraaminobiphenyl und Diphenyl-Isophthalate in einem zweistufigen Fest/Flüssig-Polymerisationsprozess hergestellt, bei dem PBI-Pulver und als Nebenprodukt Phenol und Wasser entstehen. Das Polymer wird dann unter hohem Druck in Dimethylacetamide/Lithiumchlorid aufgelöst, gefiltert, trocken zu Fasern gesponnen, gewaschen, getrocknet, gezogen, säurebehandelt und für die weitere textile Verarbeitung auf Rollen gewickelt. Für die Verwendung in Brennstoffzellen werden PBI-Polymere in Filmform benötigt, die in einem weiteren Produktionsschritt mit Phosphorsäure behandelt werden müssen [Scherer+08].

PBI ist mit einer intrinsischen Leitfähigkeit von $10^{-12} \text{ S cm}^{-1}$ bei 25 °C ein hervorragender elektrischer Isolator. Durch seine vollständig amorphe Struktur kann PBI als ein organisches Glas betrachtet werden. Durch Dotierung mit einer starken Säure wie H_3PO_4 (Phosphorsäure) oder H_2SO_4 (Schwefelsäure) erhält PBI eine sehr hohe Protonenleitfähigkeit. Bei diesem Vorgang wird das im PBI enthaltene Wasser durch eine Wärmebehandlung entfernt, so dass nur noch die Säure-Moleküle im Polymer verbleiben. Die dadurch erreichte hohe Protonenleitfähigkeit liegt im Bereich von $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ bei 130 °C [Bouchet+01]. Bei PBI/Phosphorsäure-Membranen übernimmt dabei die Phosphorsäure die Funktion des Protonensolvens (siehe Abschnitt 5.3) [Huth+08, SavXin00].

Konzentrierte Phosphorsäure hat bei hohen Temperaturen ab ca. 200 °C auf Grund seiner starken Selbstionisierungs- und Dehydratations-Eigenschaften eine außergewöhnlich hohe Leitfähigkeit. Bei diesen Temperaturen bildet sich durch die Dehydratisierung kondensierte Säure mit einer hohen Leitfähigkeit, die keine Befeuchtung zur Aufrechterhaltung der Protonenleitfähigkeit benötigt. Brennstoffzellen-Membranen mit konzentrierter Phosphorsäure werden in PAFC-Systemen bei Betriebstemperaturen von 180 – 210 °C eingesetzt (siehe Tabelle 3.2.1). Ein wesentlicher Nachteil von PAFC-Systemen

liegt darin, dass die aggressive Phosphorsäure während des Betriebs verdunstet (vorwiegend in die Umgebung) und kontinuierlich wieder aufgefüllt werden muss. Im Vergleich zur PEMFC hat die PAFC zudem eine geringere Leistungsdichte und auch ein schlechteres dynamisches Lastverhalten. Dies hat zur Entwicklung von neuen Brennstoffzellen-Membranen geführt, die zum Ziel haben, die Vorteile der PAFC mit denen der PEMFC zu kombinieren, ohne jedoch deren Nachteile in Kauf nehmen zu müssen [Meyer+99].

Die hohe Leistungsdichte und das gute dynamische Verhalten einer NT-PEMFC liegen hauptsächlich in den Eigenschaften der hydratisierten Säure-Polymere begründet (siehe Abschnitt 5.4). Es war deshalb naheliegend, geeignete Polymere mit Säure als Protonensolvens zu versetzen bzw. zu dotieren. Dafür kommen nur Polymere in Frage, deren basische Seitenketten mit den starken Säuren (Oxo-Säuren) reagieren können. Dadurch können sich Wasserstoffbindungen ausbilden, die die Voraussetzung für die Protonenleitfähigkeit sind (siehe Abschnitt 5.4). Die ersten Addukte (Komplexe) von basischen Polymeren mit Oxo-Säuren hatten jedoch zu geringe Leitfähigkeiten und andere Prozessprobleme. Erst 1995 wurde hier mit der Kombination PBI/H₃PO₄ ein Durchbruch erzielt, bei dem ausreichend hohe Leitfähigkeiten und stabile Prozessbedingungen im Brennstoffzellenbetrieb sichergestellt werden konnten [Savin+95].

Durch die Verwendung von Phosphorsäure als Protonensolvens ist der Betrieb nicht mehr auf Temperaturen unterhalb des Siedepunktes von Wasser beschränkt. Auf Grund der spezifischen Stoffeigenschaften von Phosphorsäure liegt die Betriebstemperatur von PBI/H₃PO₄-Membranen im Bereich von 120 – 200 °C. Weiterhin ist i. A. keine Befeuchtung mit dem damit verbundenen komplexen Wassermanagement wie bei Nafion®-Membranen erforderlich, obwohl auch die Leitfähigkeit von PBI/H₃PO₄-Membranen in geringem Umfang vom Grad der Befeuchtung abhängt. Bei niedrigem H₃PO₄-Gehalt hat die Befeuchtung so gut wie keinen Einfluss auf die Leitfähigkeit, während bei höheren Säuregehalten ein Anstieg der Leitfähigkeit mit zunehmender Feuchte auftritt; diese Abhängigkeit ist aber wesentlich geringer als bei Nafion®-Membranen [Li+04].

Durch die im Vergleich zu Nafion®-Membranen erhöhte Betriebstemperatur wird die Elektrodenkinetik, insbesondere die Sauerstoffreduktion, verbessert und die Empfindlichkeit gegenüber Katalysatorgiften, wie CO, wird deutlich reduziert (siehe Abschnitt 4.2.5). In Abbildung 5.5-2 sind die Transportmechanismen der Protonenleitung in der NT-PEM- und der HT-PEM-Brennstoffzelle in vereinfachter Form gegenübergestellt:

NT-PEM-Brennstoffzelle vs. HT-PEM-Brennstoffzelle

Vergleich der PEM

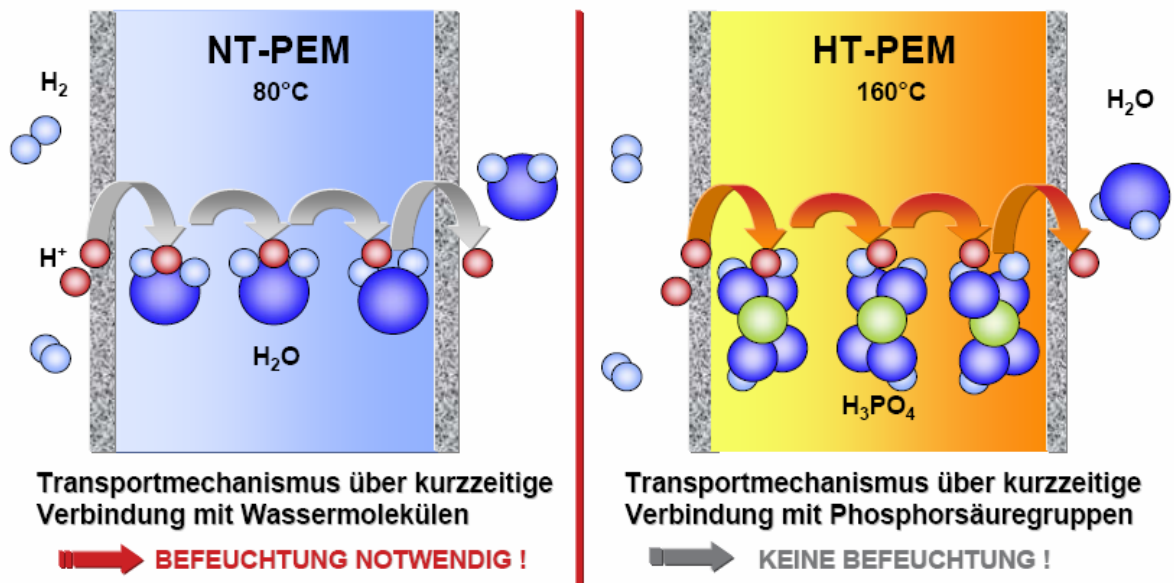


Abbildung 5.5-2: Vereinfachte Darstellung des Protonentransport-Mechanismus in NT-PEM und HT-PEM-Brennstoffzellen [VWSeyf07a]

Dadurch ist auch ein Brennstoffzellenbetrieb mit Reformatgas, das CO-Verunreinigungen bis zu 2 Vol. % enthält, möglich. Ein weiterer Nutzeffekt der erhöhten Betriebstemperatur liegt in der verbesserten Nutzwärme-Auskopplung bei stationären Anlagen und der effektiveren Wärmeabfuhr bei mobilen Kfz-Anwendungen (siehe Einleitung) [Jensen+06]. Dies sind wesentliche Vorteile von PBI/ H_3PO_4 -Membranen, die diesen Membranen ein breites Anwendungsfeld in HT-PEM-Brennstoffzellen eröffnen, in denen Nafion[®]-Membranen in NT-PEM-Brennstoffzellen auf Grund ihrer komplexen Betriebsweise nicht praktikabel sind. In dieser Gesamtbetrachtung sind auch die Nachteile von PBI/ H_3PO_4 -Membranen zu erwähnen, die in einer um bis zu 30 % geringeren Leistungsdichte im Vergleich zu Nafion[®]-Membranen und in der Gefahr des kathodenseitigen Auswaschens der Phosphorsäure unter bestimmten Betriebszuständen liegen.

Über den Protonentransport-Mechanismus in PBI/ H_3PO_4 -Systemen liegen im Gegensatz zu wässrigen Lösungen in Nafion-Membranen keine mikrostrukturellen Informationen vor [Kreuer+04]. Es muss deshalb auf Informationen über H_3PO_4 und PBI als einzelne homogene Medien bzw. auf artverwandte basische Polymere mit Oxo-Säuren zurückgegriffen werden, um den komplexen Protonentransport-Mechanismus in PBI/ H_3PO_4 -Systemen zu beschreiben.

Phosphorsäure

Reine Phosphorsäure ist oberhalb des Schmelzpunktes von 42 °C eine hoch viskose Flüssigkeit mit ausgedehnten intermolekularen Wasserstoffbindungen und mit einem relativ niedrigen Diffusionskoeffizienten für phosphatierte Spezies. Phosphorsäure besitzt aber eine sehr hohe Protonenmobilität, die auch den Protonentransfer zwischen phosphatierten Spezies und strukturellen Reorganisationen mit einschließt [Kreuer+04]. Im Gegensatz zu Wasser als Protonensolvens hat Phosphorsäure auf Grund seines amphoteren Charakters mehr Donor- und Akzeptor-Stellen für den Protonentransport. Phosphorsäure ist damit ein fast idealer Protonenleiter. Die extrem hohe Protonenmobilität kann durch die korrelierte Bewegung der gegensätzlich geladenen Defekte H_2PO_4^- und H_4PO_4^+ , die beim Protonen-Hüpf-Prozess als Ladungsträger dienen, im Zustand unmittelbar nach ihrer Bildung (durch Dissoziation von H_3PO_4) und vor ihrer Neutralisation erklärt werden, wenn sie dicht beieinander liegen. Molekulare Details des in homogenen Phosphorsäuremedien vorherrschenden Strukturdiffusions-Mechanismus mit der Wasserstoffbindungs-Spaltung und -Bildung und dem Protonentransfer zwischen den unterschiedlichen phosphatierten Spezies (notwendigerweise H_2PO_4^- , H_3PO_4 , H_4PO_4^+) wurden bis jetzt noch nicht untersucht. Durch Zugabe von Wasser ändert sich der prinzipielle Protonentransport-Mechanismus nicht. Die Kombination von hoch intrinsischen Ladungsträger-Konzentrationen und Mobilität resultiert in einer sehr hohen Leitfähigkeit in homogenen Phosphorsäure-Systemen; dabei führt auch eine Erhöhung der Ladungsträger-Konzentration zu keiner Behinderung des Strukturdiffusions-Mechanismus [Kreuer+04].

Imidazol

Der ausgeprägte amphotere Charakter mit den damit verbundenen guten Protonen-Donor- und Akzeptor-Eigenschaften und die Größe und Form der Moleküle sind die Gründe für die Verwendbarkeit von Imidazol als Protonensolvens in Brennstoffzellen-Membranen. Die Mobilität der protonischen Ladungsträger und die molekularen Diffusionskoeffizienten von Imidazol sind ähnlich hoch wie die von Wasser. Dies sind die grundlegenden Voraussetzungen für einen schnellen intermolekularen Protonentransfer durch Strukturdiffusion [Kreuer+04]. In flüssigem Imidazol wurde ein ähnlicher Strukturdiffusions-Mechanismus wie in wässrigen Systemen beobachtet. Molekulardynamik-Simulationen haben gezeigt [Münch+01], dass die Übertragung des Überschuss-Protons von einem Imidazolmolekül zum nächsten dabei prinzipiell in zwei Schritten unterschiedlicher Dauer stattfindet. Diese Vorgänge sind in Abbildung 5.5-3 anschaulich dargestellt. Der erste Schritt (1) beinhaltet die Verschiebung des Überschussprotons über eine Wasserstoffbrücke in Richtung des benachbarten Imidazolrings in der sehr kurzen Zeitdauer von 0.3 ps. Im zweiten Schritt (2) muss sich das benachbarte Wasserstoffbrücken-Netzwerk durch Rotation der Imidazolringe reorganisieren, was eine ausreichend hohe lokale Beweg-

lichkeit der Imidaziolmoleküle voraussetzt. Dieser Reorganisations- bzw. Reorientierungs-Prozess dauert ca. 30 ps und ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Protonentransports durch Strukturdiffusion bei Imidazol [Scharf03].

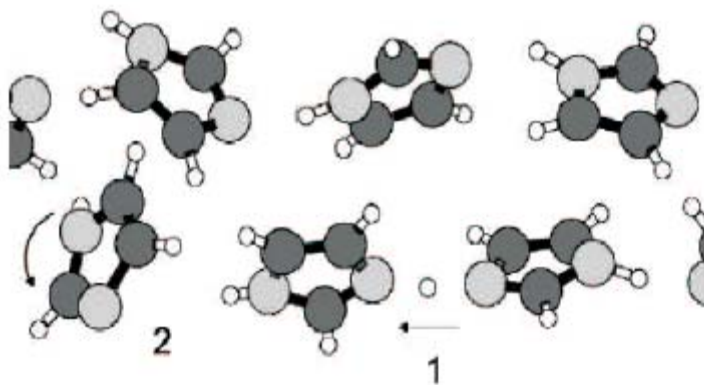


Abbildung 5.5-3: Protonenleitungs-Mechanismus in flüssigem Imidazol [Münch+01]

Komplexe von basischen Polymeren mit Oxo-Säuren

Der wichtigste Typ dieser Komplexe sind PBI/Phosphorsäure-Verbindungen. Wie vorhin bereits erwähnt hat die in dieser Verbindung enthaltene Phosphorsäure eine sehr hohe Mobilität von Protonendefekten und gleichzeitig eine hohe intrinsische Konzentration von Ladungsträgern. Im Gegensatz dazu hat Wasser zwar eine hohe Protonenmobilität aber nur eine sehr niedrige intrinsische Konzentration von Protonendefekten (siehe Abschnitt 5.4). Phosphorsäure ist ein sehr guter intrinsischer Protonenleiter und seine Ladungsträger-Dichte wird kaum von der Interaktion mit PBI beeinflusst. Beim Protonentransfer findet eine starke Säure/Base-Reaktion zwischen dem nichtprotonierten Stickstoff der PBI-Wiederholungseinheit und der zuerst absorbierten Phosphorsäure statt [Kreuer+04]. Der Transfer eines Protons führt zur Entstehung eines Benzimidazol-Kations und eines Dihydrogenphosphat-Anions, die einen stabilen Wasserstoffbindungs-Komplex bilden. Durch weitere Zugabe von Oxo-Säure kann bei Systemen dieses Typs die Leitfähigkeit weiter erhöht werden, bis dann bei hohen Säurekonzentrationen annähernd die Leitfähigkeit der reinen Säure erreicht wird. Im Besonderen gibt es kein Indiz für die Beteiligung des Polymers am Leitfähigkeitsprozess. Ähnlich wie bei reiner Phosphorsäure ist die Mobilität der protonischen Ladungsträger signifikant höher als der Selbstdiffusionskoeffizient der Phosphor-Spezies und beide Transportkoeffizienten nehmen mit steigendem Polymergehalt praktisch auf gleiche Weise ab. Weiterhin hängen die Transporteigenschaften vom Komplex PBI/Phosphorsäure auch von der Wasseraktivität ab; d.h. vom Grad der Kondensation (Polyphosphatbildung) und der Hydrolyse. Wie bereits erwähnt steigt die Leitfähigkeit mit zunehmendem Wassergehalt an. Es konnte doch bis jetzt nicht geklärt werden, ob die ansteigende Leitfähigkeit bei hohen Wasseraktivitäten das Resultat des

„plastizierenden Effekts“ des Wassers auf die Phosphatdynamik und dem dadurch begünstigten Protonentransport von einem Phosphat-Anion zum anderen ist, oder ob das Wasser direkt am Leitungsmechanismus beteiligt ist [Kreuer+04]. Da eine PBI/ H_3PO_4 -Membran mit steigender Temperatur Wasser abgibt, verändert sich die Zusammensetzung des Elektrolyts. Dadurch trocknet und schrumpft die PBI-Membran und die Wechselwirkung zwischen Elektrolyt und PBI variiert [Huth+08].

Für die Protonenleitung in PBI/Phosphorsäure-Systemen in Abhängigkeit vom Säure- und Wassergehalt wurden von Li [Li+03, Li+04] folgende Transportmechanismen vorgeschlagen (siehe Abbildung 5.5-4):

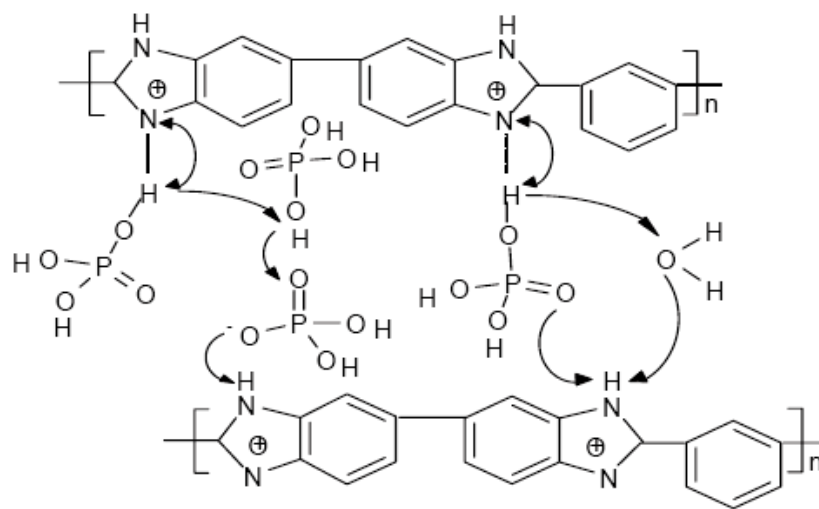


Abbildung 5.5-4: Schema der Protonenleitung in PBI/ H_3PO_4 -Membranen [Li+04]

- Für PBI ohne Säurezusatz findet die Leitung durch Strukturdiffusion über Protonensprünge von einem Stickstoffatom (N) zum anderen statt. Dieser Mechanismus trägt nur wenig zur Leitfähigkeit bei.
- Bei niedrigem bis mittlerem Säuregehalt findet der Strukturdiffusionstransport durch Protonensprünge von einer N-H-Stelle zu einem Phosphorsäure-Anion (H_2PO_4^-) statt. Dieser Mechanismus trägt signifikant zur Leitfähigkeit bei und findet bei einem Säuregehalt bzw. Dotierungsgrad X (Anzahl Mole Phosphorsäure pro PBI-Wiederholungseinheit) von bis zu 2 statt, bei der die gesamte Phosphorsäure über Wasserstoffbrücken an die Stickstoffatome gebunden ist. Von der Wiederholungseinheit des PBI mit den Imidazolgruppen sind deshalb nur 2 N-Atome als Wechsepartner protonierbar [Huth+08].

- Bei höherem Säuregehalt ($X > 2$) finden die Protonensprünge während der Strukturdiffusion auf Grund der vorhandenen freien Phosphorsäure entlang der H_2PO_4^- -Anionenkette im Polymer statt. Bouchet [Bouchet+99] definiert diesen Protonentransport als eine kooperative Bewegung von zwei Protonen entlang der Anionenkette im Polymer. Die freie Säure trägt über diesen Transportmechanismus den Hauptteil zur Leitfähigkeit bei.
- Die Leitfähigkeit von PBI/Phosphorsäure-Membranen kann durch Befeuchtung erhöht werden, obgleich diese Abhängigkeit viel geringer als bei Nafion[®]-Membranen ist. Erst bei Temperaturen ab 200 °C hat die Befeuchtung einen signifikanten Einfluss auf die Leitfähigkeit. Der Protonentransport findet dann zusätzlich nach dem Strukturdiffusions-Mechanismus für wässrige Lösungen in Polymerelektrolytmembranen statt (siehe Abschn. 5.4).

Die Protonenleitung in PBI/ H_3PO_4 -Membranen findet somit über die Weitergabe der Protonen vom protonierten Stickstoffatom des Imidazolringes an ein H_3PO_4 -Molekül und dann wieder an den Imidazolring sowie über die Diffusion der deprotonierten Phosphorsäure in Form des Dihydrogenphosphat- bzw. Phosphorsäure-Anions H_2PO_4^- statt [Huth+08].

Die Protonenleitfähigkeit kann dabei mittels eines Arrhenius-Ansatz nach folgender Korrelation bestimmt werden [Bouchet+99, Bjerr+01]:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right) = \frac{A}{T} \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right) \quad (5.5-1)$$

Der Koeffizient A ist dabei eine Funktion der ionischen Konzentration, der Sprung- bzw. Hüpf-Distanz und der Versuchsfrequenz der Sprünge. Die Werte von A liegen für PBI/- H_3PO_4 -Polymere im Bereich von 10^6 bis $10^{10} \text{ S K cm}^{-1}$ [Bouchet+99].

5.6 Verfahren zur Herstellung bzw. Präparation von PBI/Phosphorsäure-Membranen

Die Verfahren zur Herstellung bzw. Präparation von PBI/Phosphorsäure-Membranen gliedern sich in konventionelle Verfahren, bei denen ionische Leitfähigkeiten bis zu 4 S m^{-1} (150 °C) bei einem Dotierungs- bzw. Säurezusatzgrad X (Anzahl der Phosphorsäure-Moleküle pro PBI-Wiederholungseinheit) von max. 8 und neuartigen Sol-Gel-Verfahren, bei denen Leitfähigkeiten bis zu 30 S m^{-1} (150 °C) mit X-Werten von bis zu 40 erreicht werden können.

Beim konventionellen Fertigungsverfahren wird das kommerziell erhältliche m-PBI im ersten Schritt in einem geeigneten Lösungsmittel, wie Dimethylacetamid (DMAc), mit Lithiumchlorid als Auflösungsstabilisierer in einem Druckreaktor aufgelöst. Aus dieser Lösung wird dann im nächsten Schritt der PBI-Membranfilm hergestellt und abschließend wird die PBI-Membran mit dem gewünschten Zusatzgrad an Phosphorsäure dotiert bzw. präpariert. Der Lösungsmittelstabilisator hat eine zersetzende Wirkung auf das Elektrodensubstrat einer Brennstoffzellenmembran und muß deshalb entfernt werden. Um den Lösungsmittelstabilisator vollständig zu entfernen, wird der PBI-Membranfilm abschließend in destilliertem Wasser gekocht und vakuumgetrocknet. Die Protonenleitfähigkeit der daraus resultierenden Membranen liegt im Bereich von 1 bis 4 S m⁻¹ mit Säurezusatzgraden von max. 8 (bei Temperaturen von 130 bis 190 °C). Eine Weiterentwicklung dieses Verfahrens besteht in der Verwendung von Trifluorazetat-säure (TFA) in Kombination mit Phosphorsäure als Säurelösungsmittel. Dadurch wird die Auflösung des PBI-Polymers und die direkte Erstellung der säureversetzten bzw. dotierten PBI-Membranen ermöglicht und die Protonenleitfähigkeit erhöht sich auf Werte von 4 – 8 S m⁻¹ bei Säurezusatzgraden von bis zu max. 15. Allerdings verschlechtern sich bei den mit TFA/Phosphorsäure als Lösungsmittel hergestellten PBI-Membranfilmen die mechanischen Eigenschaften, so dass die Herstellung von MEAs mit diesen instabilen Membranfilmen Probleme bereitet [XiaoD03].

Bei PBI-Membranen bildet die Phosphorsäure bei X-Werten über 2 eine amorphe Phase innerhalb der PBI-Polymer-Matrix aus, in der der Protonentransport stattfindet. Dieser Protonentransport in der freien Säure führt zu einer deutlichen Erhöhung der Leitfähigkeit in PBI/H₃PO₄-Membranen. Als optimale Säure-Zusatzgrade bei konventionellen PBI-Membranen haben sich X-Werte zwischen 5 und 6.5 erwiesen [Scott+07, Li+04]. Eine weitere Erhöhung des Säureanteils führt zwar zu einer weiteren Erhöhung der Protonenleitfähigkeit, doch die mechanische Festigkeit der nach dem konventionellen Verfahren hergestellten Membran wird signifikant reduziert [Li+04]. Daneben gibt es mit AB-PBI ein alternatives PBI-Derivat, das auch als Brennstoffzellen-Membranmaterial verwendet werden kann. Abbildung 5.6-1 zeigt den strukturellen Aufbau der Monomer-Einheiten von AB-PBI:

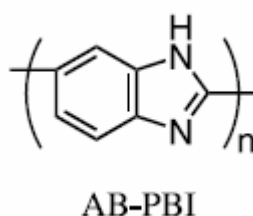


Abbildung 5.6-1: Struktureller Aufbau von AB-PBI poly(2,5-benzimidazole) [Scherer+08]

AB-PBI wird aus der relativ preisgünstigen 3,4-diaminobenzoid-Säure synthetisiert. Die Wiederholungseinheit von AB-PBI enthält jedoch nur einen Benzimidazolring. Im Vergleich zu m-PBI, das zwei Benzimidazolringe pro Wiederholungseinheit enthält, ist der Säurezusatzgrad X bei AB-PBI-Membranen deshalb nur halb so groß. Aus AB-PBI können nach dem oben beschriebenen konventionellen Verfahren PBI/Phosphorsäure-Membranen mit vergleichbarer Leitfähigkeit wie bei m-PBI hergestellt werden. AB-PBI stellt deshalb eine brauchbare Alternative zu m-PBI dar [Scherer+08].

Die Nachteile des konventionellen PBI-Membranfertigungsverfahrens bestehen in der Präparation der säureversetzten Membran, den Schwierigkeiten bei der Entfernung des Lösungsmittelstabilisators vom PBI-Film, dem relativ zeitaufwändigen und kostenintensiven mehrstufigen Herstellungsprozess und dem Widerspruch zwischen hoher Protonenleitfähigkeit und mechanischer Stabilität. Eine Möglichkeit, die mechanischen Eigenschaften von säureversetzten PBI-Membranen mit hoher Protonenleitfähigkeit und hohen Säurezusatzgraden zu verbessern, besteht darin, das Molekulargewicht des PBI-Polymers zu erhöhen und das PBI-Filmherstellungsverfahren zu optimieren.

Am Rensselaer Polytechnik-Institut in New York wurde in Zusammenarbeit mit BASF Fuel Cells ein neues Fertigungsverfahren für PBI-Membranen entwickelt. Dieses neue Verfahren, das auch als PPA²³- oder Sol-Gel-Prozeß bezeichnet wird, verwendet polyphosphorische Säure (PPA) als Polykondensationsmittel, Polymerisations- und Membranherstellungslösung. Die nach diesem neuen Verfahren hergestellten PBI-Membranen werden dabei vorwiegend aus 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl und verschiedenen Dikarboxylsäuren synthetisiert. Für die Polymersation wird die PBI-Lösung mit PPA vermischt und das PPA hydrolysiert bei erhöhten Temperaturen in-situ zu Phosphorsäure mit Konzentrationen über 100 %. Aus dieser PBI/PPA-Lösung wird die PBI-Membran erstellt bzw. gefertigt und dann hydrolysiert. Während der Hydrolyse durchläuft die Membran einen Sol-Gel-Übergangsprozeß, aus der dann die fertige Membran resultiert, die in Celtec-MEAs eingesetzt wird [SchmBau08]. Bei PBI-Membranen, die nach diesem neuen Sol-Gel-Prozess hergestellt wurden, können Protonenleitfähigkeiten von 20 bis max. 30 S m⁻¹ bei Säurezusatzgraden von 14 bis max. 40 erreicht werden [XiaoD03]. Die PBI-Membran der HT-MEA „Celtec P 1000“, die bei den hier durchgeführten Leistungsmessungen mit der Einzelbrennstoffzelle verwendet wurde, ist eine Polymer-Gel-Membran, die nach diesem neuartigen Sol-Gel- bzw. PPA-Verfahren hergestellt wurde. Laut Herstellerangabe hat die in den Versuchen eingesetzte Celtec P 1000 (Herstelldatum 2005) eine protonische Leitfähigkeit von ca. 16 - 20 S m⁻¹ im Temperaturbereich von 120 - 160 °C; über den Säurezusatzgrad wurden vom Hersteller keine Angaben gemacht.

23

PPA: engl.: polyphosphonic acid – polyphosphorige Säure.

Abbildung 5.6-2 zeigt den charakteristischen Schichtenaufbau einer Celtec P 1000-PBI-Membran-Elektroden-Einheit, der im Rahmen des Versuchs einer Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) vom Fachgebiet Materialwissenschaft an der TU Darmstadt²⁴ ermittelt wurde:

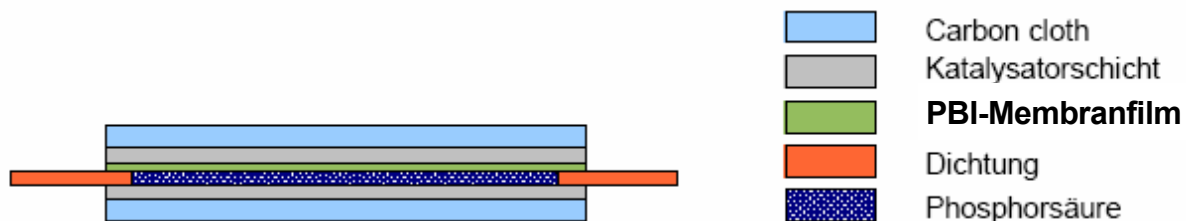


Abbildung 5.6-2: Schematische Darstellung des Aufbaus einer PBI-Membran-Elektroden-Einheit

Die Katalysatorschicht auf der Anodenseite ist mit der PBI-Membran verpresst, während die katalytische Schicht auf der Kathodenseite nur lose auf der Membran aufliegt und stark mit Phosphorsäure getränkt ist. Die charakteristische Eigenschaft einer Sol-Gel-PBI-Membran ist der relativ hohe Anteil an freier Phosphorsäure, die vom PBI-Membranfilm, der Katalysatorschicht auf Kathodenseite und einer Dichtung umrahmt wird. Die eigentliche PBI-Membran besteht dabei aus dem PBI-Membranfilm und der freien Phosphorsäure. Diese Konstruktion verhindert zum einen das Ausfließen der Phosphorsäure und zum anderen bildet sie das strukturelle Grundgerüst für die PBI-MEA.

Bei der TEM-Analyse muß die MEA in Harz eingebettet werden; bei der PBI-MEA verhindert die Phosphorsäure ein Eindringen des Harzes. Dies führt zu einer schlechten Vernetzung des Harzes während der Härtung, so dass sich die MEA während des Schneidens vom Harz trennt und keine brauchbaren Schnitte erhalten werden können.

6 Experimentelle Untersuchungen

Wie in der Einleitung bereits erwähnt, wurden im Rahmen dieser Arbeit experimentelle Untersuchungen an kommerziell erhältlichen NT-Polymerelektrolytmembranen auf Basis von Nafion® und HT-Polymerelektrolytmembranen auf Basis von PBI/H₃PO₄ durchgeführt, die vom Hersteller als fertige Membranelektrodeneinheiten angeboten werden. Die Typ-Bezeichnung, die geometrischen Abmessungen und die wichtigsten Materialeigenschaften der verwendeten MEAs sind in Tabelle 6.1 aufgelistet:

Tabelle 6.1: Materialeigenschaften und geometrische Abmessungen der bei den experimentellen Untersuchungen mit der Einzelzelle verwendeten MEAs

MEA-Typ-Bezeichnung	E-TEK-Series 12 W	Celtec-P1000 ²⁵
Hersteller	E-TEK ²⁶	BASF Fuel Cell
Elektrolyt-Material	Nafion®-basiert	PBI/H ₃ PO ₄
Aktive Zell-Fläche (cm ²)	45.16	
Elektroden-Substrat	Vulkan XC 72	Vulkan XC 72
Gasdiffusionsschicht-Dicke (μm)	350 (geschätzt)	340 (geschätzt)
Katalysator-Material	Platin	
Katalysator-Beladung Anode (mg/cm ²)	0.5 (geschätzt)	1.0
Katalysator-Beladung Kathode (mg/cm ²)	0.5 (geschätzt)	0.75
Membran-Dicke (μm)	150 (geschätzt)	110 (geschätzt)
CO-Toleranz (ppm)	< 20	2000 bei 160 °C

Die experimentellen Untersuchungen konnten mit beiden MEA-Typen an derselben Einzelzelle durchgeführt werden, da beide MEAs die gleiche aktive Zellfläche haben und die Gasverteiler für die Gasversorgung- und -entsorgung universell für beide MEAs verwendbar sind. Der prinzipielle Aufbau der verwendeten Einzelzelle wurde bereits detailliert in Abschnitt 3.2 beschrieben. In den Abbildungen 6.1 und 6.2 ist die verwendete Einzelzelle photographisch dargestellt.

²⁵ Die Celtec-P 1000 ist z. Zt. die einzige kommerziell erhältliche HT-PEM-MEA.

²⁶ E-TEK: Eigentümer BASF Fuel Cell.

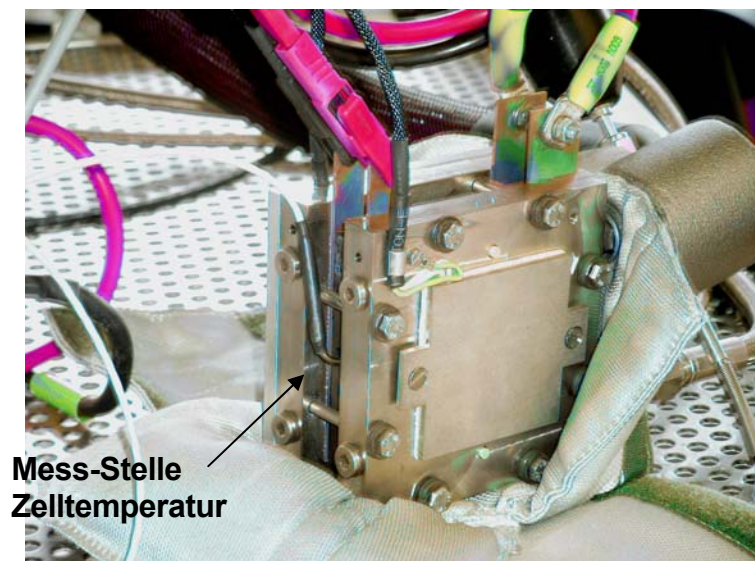


Abbildung 6.1: Verwendete Einzel-Brennstoffzelle im Betriebszustand

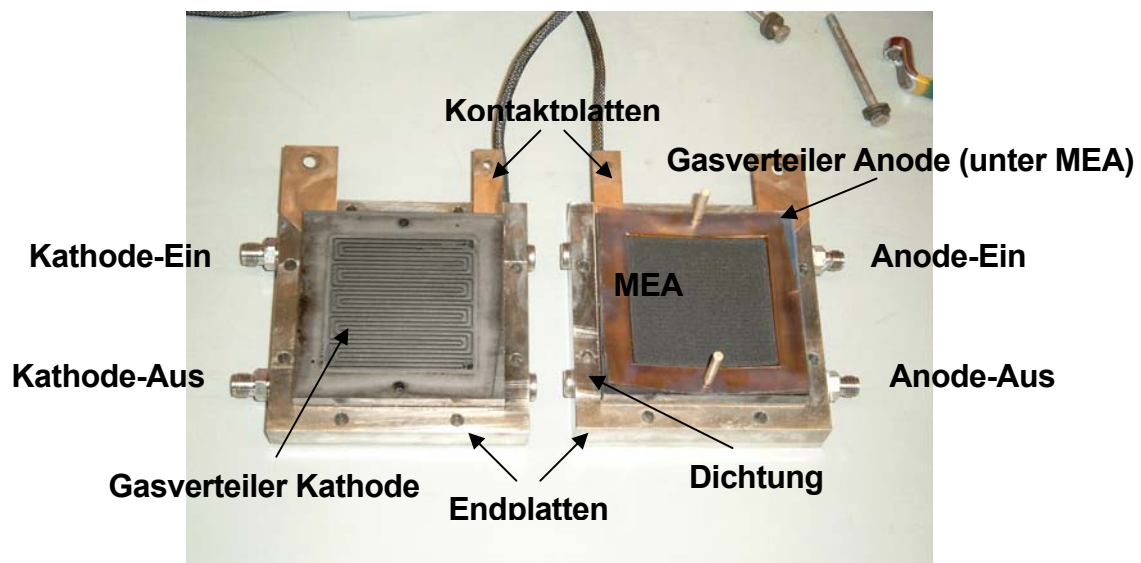


Abbildung 6.2: Verwendete Einzel-Brennstoffzelle im demontierten Zustand

Die stählernen Endplatten sind thermisch isoliert und mit zwei Heizelementen (115 V/ 90 W) ausgestattet, die eine homogene Temperaturverteilung im Zellblock gewährleisten. Die MEA wird mit einer Dichtung auf jeder Seite zwischen den Gasverteilern fixiert und über acht Schrauben wird eine gleichmäßige Flächenpressung erzeugt, bei der die MEA um ca. 20 % komprimiert wird. Die genauen Abmessungen der Zell-Geometrie gehen aus der numerischen Simulationsrechnung (siehe Kapitel 7) hervor.

Die Leistungsdichte-Charakteristik wurde bei beiden MEA-Typen in Abhängigkeit von Zelltemperatur (NT-MEA: 50 – 80 °C, HT-MEA: 120 – 190 °C), Kathoden- und Anoden-Druck (1 – 3 bar für beide MEA-Typen), Kathoden- und Anoden-Stöchiometrie (NT-MEA: 1 - 4; HT-MEA: 1 - 6) und relativer Feuchte (nur NT-MEA: 0 – 130 %) in den Arbeiten von Lang [Lang07] und Sandel [Sandel07] am Fachgebiet untersucht. Die Versuche wurden im spannungsgeführten H_2 /Luft-Betriebsmodus durchgeführt. Die Analyse des Leistungsverhaltens erfolgte dabei auf Grund der gemessenen Polarisationskurven. Am Institut für Energie-Technologie in Aalborg/Dänemark wurden von Korsgaard [Korsg+06] Leistungsmessungen mit der gleichen PBI/ H_3PO_4 -MEA in einer Einzelzelle durchgeführt, bei denen der CO-Gehalt, die Kathoden-Stöchiometrie und die Temperatur variiert wurden.

Die experimentellen Brennstoffzellen-Stapel-Leistungsmessungen wurden an einem in der Brennstoffzellenforschung der Fa. VW entwickelten Stack mit 16 Zellen, einer aktiven Fläche von 90 cm² pro Zelle und einer Leistung von ca. 1 kW durchgeführt. Dieser VW-Prototyp-Stack ist in den einzelnen Zellen mit HT-PBI-MEAs bestückt, die im Gegensatz zu den konventionellen HT-PBI-MEAs über eine spezielle Gasdiffusionselektrode verfügen, die der Degradation der Membran infolge tiefer Temperaturen entgegenwirken soll. In der Offenlegungsschrift des von VW angemeldeten deutschen Patents DE 10 2007 031 280 A1 [VWHPat08] wird diese Gasdiffusionselektroden-Konstruktion wie folgt beschrieben:

„Die Erfindung betrifft eine Gasdiffusionselektrode, sowie eine entsprechende MEA für eine Brennstoffzelle, insbesondere für eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle mit einer Gasdiffusionsschicht und einer auf der Gasdiffusionsschicht angeordneten porösen Katalysatorschicht, die ein elektrisch leitfähiges Trägermaterial und zumindest ein, auf das Trägermaterial aufgebracht katalytisches Material aufweist. Es ist vorgesehen, dass die Katalysatorschicht zumindest ein hydrophobes Material, insbesondere PTFE und/oder Graphit, enthält. Dieses kann entweder dispers verteilt oder schichtförmig in der Katalysatorschicht vorliegen. Durch das hydrophobe Material wird eine höhere Leistungsdichte der MEA bei niedrigen Temperaturen erreicht.“

An einem VW-Brennstoffzellenstapel hat Kazdal [Kazdal09] am Fachgebiet in seiner Arbeit den Einfluss von Zelltemperatur (135 – 175 °C), symmetrischer Druckbeaufschlagung (1 – 2.5 bar) und Anoden-Stöchiometrie (1.1 – 1.4) auf das stationäre Leistungsverhalten untersucht. In einer weiteren Versuchsreihe wurden verschiedene stationäre Arbeitspunkte ermittelt, in denen sich die von der Brennstoffzelle generierte Abwärme mit den zu- und abfließenden Wärmeströmen im Gleichgewicht befindet. Dabei wurde die Betriebstemperatur des Stapels ohne externe Beheizung auf einem konstanten Wert gehalten. Die Versuche wurden im Strom geführten H_2 /Luft-Betriebsmodus durchgeführt.

6.1 Brennstoffzellen-Prüfstand

Der verwendete Brennstoffzellen-Teststand ist ein industrieller Prüfstand der Firma *FuelCon* mit der Typ-Spezifikation Evaluator® C 100. In Abbildung 6.1 ist der für die experimentellen Untersuchungen verwendete Prüfstand fotografisch dargestellt:



Abbildung 6.1-1: Verwendeter Brennstoffzellen-Prüfstand am Fachgebiet
Thermische Verfahrenstechnik der TU Darmstadt

Im Vergleich zum C 100-Standardmodell hat der Teststand einige Sonderausstattungen, die eine Prüfung von Einzelzellen als auch von Stacks bis zu einer Leistung von 2.6 kW in einem Laststrombereich von 0 - 300 A und einem Spannungsbereich von 0 – 60 V ($\pm 0.5 \% \text{ FS}^{27}$) ermöglichen. Ein weiteres besonderes Leistungsmerkmal des Prüfstands besteht in der Möglichkeit, die Temperatur der Versorgungsgase im Bereich von 0 -180 °C zu regeln. Um einen sicheren Betrieb zu gewährleisten, ist der Prüfstand mit einer geschlossenen Prüfkabine ausgestattet. Weitere charakteristische Leistungsmerkmale des Teststands sind in Tabelle 6.2 aufgelistet:

²⁷

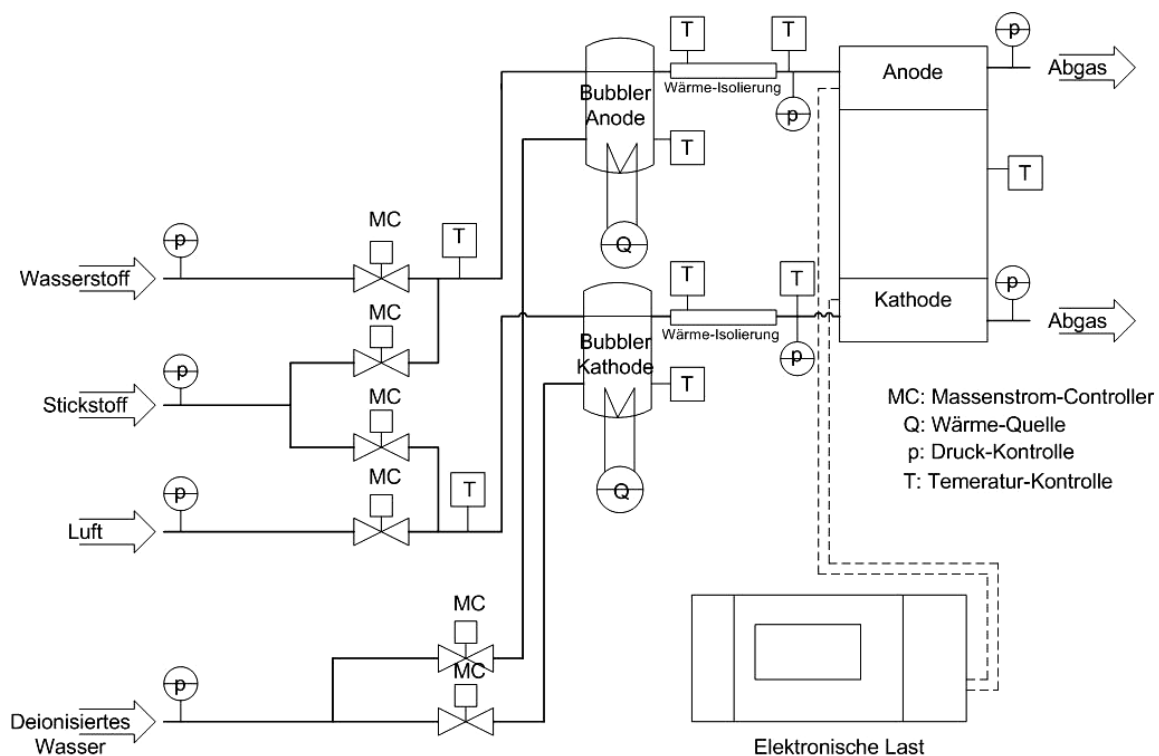
FS: engl. full scale – Messbereichs-Endwert.

Tabelle 6.2: Technische Spezifikation Prüfstand Evaluator® C-100 [FuelCBH06]

Anoden-Durchfluss (Kontrollbereich)	0.02 – 20 Nl/min ^(*) (1:1000) Wasserstoff
Kathoden-Durchfluss (Kontrollbereich)	0.1 – 50 Nl/min ^(*) (1:500) Luft
Messgenauigkeit Massenstrom-Controller	0.5 % FS
Befeuchtungs-Methode	Sättigungs-befeuchtung
Taupunkttemperatur-Kontrollbereich	Umgebungstemperatur bis 90 °C
Gastemperatur-Regelgenauigkeit	+/- 1 °C (im Beharrungszustand)
Druck-Kontrollbereich	1.1 – 5 bar absolut
Druck – Kontrollstabilität	+/- 50 mbar (im Beharrungszustand)
Druckmessung – Genauigkeit	+/- 0.5 %

(*): Norm-Liter/Minute, Massenstrom bei 0 °C (273.15 K) und 1013.25 hPa

Der Prüfstand enthält alle erforderlichen Systemkomponenten wie Gasversorgung, Wasserkonditionierung, Temperierung, Druckregelung und elektronische Last, die für den Betrieb einer Brennstoffzelle erforderlich sind. In Abbildung 6.1-2 ist das MSR²⁸-Fließbild des Prüfstandes dargestellt:

**Abbildung 6.1-2:** MSR-Fließbild Brennstoffzellen-Prüfstand Evaluator® C-100 [FuelCMS06]

Die Versorgungsgase werden der Testzelle über elektronische Drucksensoren (p), Massenstrom-Controller (MC) und Absperrventile zugeführt. Die Drucksensoren überwachen die kontinuierliche Gasversorgung und schalten den Teststand bei Gasmangel ab. Die Befeuchtung der Gasströme erfolgt über Sättigungsbefeuchter (Bubbler), die über Bypassleitungen umgangen werden können, um die Testzelle auch mit unbefeuchtetem Gas versorgen zu können. Alle Gasleitungen zwischen Bubbler und Testzelle sind beheizt, um ein Unterschreiten des Taupunkts und Kondensationseffekte zu verhindern und eine definierte Temperaturregelung der Versorgungsgase bis 180 °C sicherzustellen. Die Temperaturmessung der Gasversorgungsströme erfolgt jeweils nach den MCs, nach den Bubbler und unmittelbar vor dem Eintritt in die Testzelle auf Anoden- und Kathodenseite. Zusätzlich wird die Temperatur in den Bubbler und im Zellblock gemessen und kontrolliert. Die Kühlung der Testzelle oder eines Test-Stacks kann über einen Wärmetauscher erfolgen (in Abbildung 6.1-1 nicht dargestellt), der primärseitig mit dem hauseigenen Brauchwasser gekühlt wird. Auf Grund der geringen Leistung einer Einzelzelle war eine Kühlung bei den Versuchen nicht erforderlich. Der Prüfstand ist mit einer elektronischen Last ausgerüstet, die eine sehr präzise Leistungsanpassung bis max. 2.6 kW erlaubt. Die Anpassung der entsprechenden Strom- und Spannungswerte kann dabei automatisch erfolgen, die Messgenauigkeit beträgt dabei ± 0.1 % FS. Dabei kann die Last entweder im strom- (galvanostatischen) oder spannungsgeführten (potentiostatischen) Modus betrieben werden. Die Steuerung des gesamten Prüfstands erfolgt mittels SPS (Speicher programmierbare Steuerung) in Verbindung mit einem PC; die Kommunikation zwischen PC und SPS erfolgt dabei über Ethernet.

Der Prüfstand ist mit einer umfangreichen Sicherheitstechnik ausgestattet, die einen Dauertestbetrieb ohne die ständige Anwesenheit von Bedienpersonal ermöglicht. Das Sicherheitskonzept des Evaluator® - C 100 beruht auf den präventiven Maßnahmen des primären Explosionsschutzes, die die Bildung einer explosionsfähigen Atmosphäre verhindern sollen. Wasserstoff bildet mit Luft in einem Mischungsverhältnis von 4 Vol. -% (UEG –untere Explosionsgrenze) bis zu 76 Vol. -% (OEG – obere Explosionsgrenze) ein explosionsfähiges Gasgemisch. Die Gase in der Prüfkabine und dem Gasflaschenschrank werden deshalb ständig mit einem Ventilator über eine separate Abluftleitung abgesaugt, in der ein Strömungswächter die Funktionsfähigkeit der Absaugung überwacht. Wenn geringe Wasserstoffmengen freigesetzt werden, sorgt die Absaugung für einen ausreichenden Luftwechsel, der das Erreichen der UEG verhindert. Zusätzlich wird der abgesaugte Gasstrom durch zwei Wasserstoffdetektoren überwacht, die bei Erreichen einer Wasserstoffkonzentration von 0.1 Vol. -% Alarm auslösen und die Not-Aus-Kette unterbrechen. In der Not-Aus-Kette sind die Wasserstoffdetektoren, der Strömungswächter und zwei manuelle Not-Aus-Taster in Reihe geschaltet. Sobald eine Komponente in der Not-Aus-Kette anspricht,

wird der Teststand sofort komplett stromlos geschaltet und die Sicherheitsarmaturen der Gasversorgung schliessen sich automatisch. Zudem bietet die Bedien- und Steuerungs-Software FuelWork® umfangreiche Sicherheitsfunktionen mit verschiedenen Alarmstufen, die ein höchstmögliches Maß an Sicherheit gewährleisten. Weitere Detail-Informationen können der Hardware-Betriebsanleitung [FuelCBH06] des Prüfstands entnommen werden.

6.1.1 Prüfstands-Bedienfunktionen

Über die integrierte Steuerungs- und Bedienungs-Software FuelWork® können im Zusammenspiel mit der SPS sowohl manuell beliebige Betriebs- und Lastpunkte eingestellt als auch vollautomatisch komplette Prüfprogramme und –Zyklen abgefahren werden. Das in Abbildung 6.1-2 dargestellte R & I-Schema²⁹ der Anlage stellt dabei die einheitliche Bedienoberfläche zur manuellen Bedienung und Überwachung der Prüfabläufe dar:

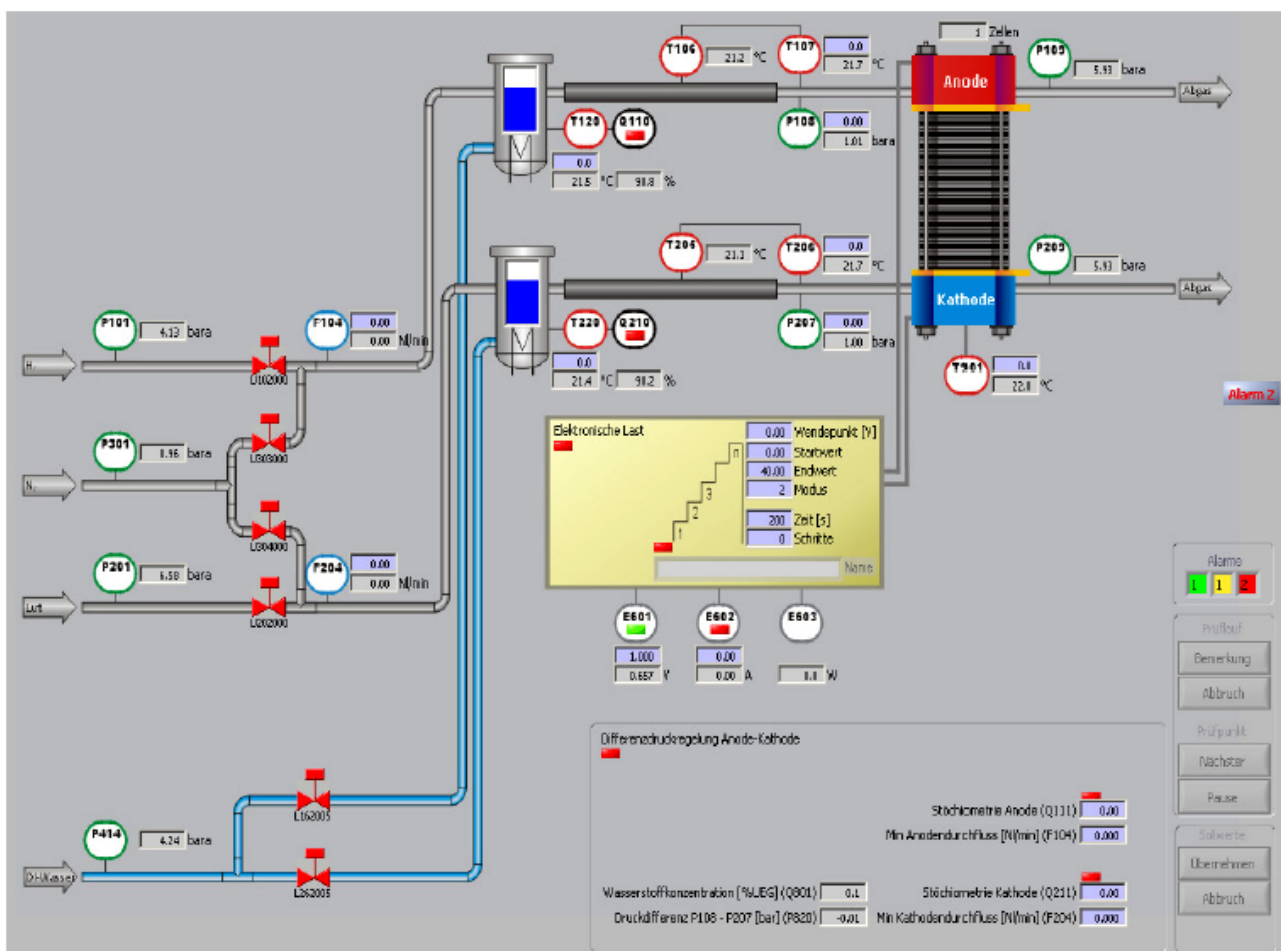


Abbildung 6.1-3: R & I-Schema – Bedienoberfläche von FuelWork® [FuelCSH06]

²⁹

R&I-Schema: Rohrleitungs- und Instrumentierungs-Schema.

Im R & I-Schema dienen alle blau hinterlegten Wertefelder der Sollwertvorgabe; die übrigen Felder zeigen die Istwerte an. Jeder Anzeigewert ist durch einen so genannten „Tag“³⁰ gekennzeichnet, der dem Wert bestimmte Informationen zuordnet. Jeder Tag beginnt mit einem Buchstaben (T: Temperatur, P: Druck, F: Volumenstrom, Q: Ventil oder Funktion Ein bzw. Aus oder E: elektronische Last.) gefolgt von einer dreistelligen Zahl, bei der die erste Zahl Aufschluss über den Anoden- (1) oder Kathoden-Gasstrang (2) gibt [FuelCSH06].

Zell-Temperierung

Die Regelung der Zelltemperatur erfolgt über die Sollwertvorgabe von Tag T 901 in der Fuel-Work[®]-Bedienoberfläche (Abbildung 6.1-2). Der Temperaturfühler zur Bestimmung der Zelltemperatur ist in der Gasverteilerplatte angeordnet (siehe Abbildung 6.1). Die Zelle kann mittels der in den Endplatten installierten Heizelementen bis ca. 200 °C temperiert werden; bei Temperaturen über 120 °C ist eine geeignete Isolierung erforderlich, um die Wärmeverluste zu minimieren. In bestimmten Betriebszuständen, insbesondere bei hohen Strömen, kann die Zelltemperatur auf Grund der hohen Wärmeerzeugung nicht mehr auf den Sollwert eingeregelt werden; hier ist dann eine Kühlung der Zelle bzw. des Stacks erforderlich.

Druckregelung

Wie aus Tabelle 6.1 hervorgeht, können mit dem Teststand Prüfabläufe im Druckbereich von 1 bis 5 bar (absolut) durchgeführt werden. Eine asymmetrische Druckbeaufschlagung mit unterschiedlichen Drücken an Anode und Kathode ist dabei möglich; die Sollwertvorgabe erfolgt dabei über die Tags p108 und p207 vor dem Zell-Eintritt. An den Drucksensoren mit den Tags p109 und p209 am Zell-Austritt stellt sich dann der um den Druckverlust in der Zelle verminderte Druck ein.

Befeuchtung

Die Anoden- und Kathoden-Versorgungsgasströme können über die vorhandenen Bubbler befeuchtet werden. Die Gase werden über ein temperiertes Wasserbad geleitet und steigen als Blasen vom Boden des Bubblers auf. Dabei nehmen die Gase soviel Feuchtigkeit auf, dass sie vollständig mit Wasserdampf gesättigt sind; d.h. der Partialdruck des Dampfes $p_{\text{H}_2\text{O,D}}$ entspricht dann genau dem Sättigungsdampfdruck $p_{\text{H}_2\text{O,Sätt}}$. Die relative Feuchte des Gases lässt sich dann nach folgender Gleichung bestimmen:

$$rF = \frac{p_{\text{H}_2\text{O,D}}}{p_{\text{H}_2\text{O,Sätt}}} \quad (6.1-1)$$

³⁰ Tag: engl. –Namensschild, Etikett – Auszeichnung eines Datenbestandes mit zusätzlichen Informationen.

Um Kondensationseffekte in den Zuleitungen zu vermeiden, werden diese beheizt. Die Einstellung der Temperaturen in den Heizschläuchen können über die Tags T107 und T206 vorgegeben werden; eine um ca. 5- 10 °C höhere Temperatur als im Bubbler hat sich dabei als praktikabel erwiesen. Da die Gastemperaturen im Betrieb am Zell-Eintritt stark schwanken können, ist die von der Software FuelWork® auf Basis dieser Temperaturen berechnete relative Feuchte nicht konstant. Es empfiehlt sich daher, die relative Feuchte unter Bezugnahme der stabileren Zelltemperatur manuell zu bestimmen.

Stöchiometrie der Gasversorgungsströme

Die Gasvolumenströme können direkt oder über die stöchiometrische Rate vorgegeben werden. Bei der direkten Vorgabe über die Tags F104 und F105 können konstante Volumenströme in Nl/min eingestellt werden. Bei der stöchiometrischen Fahrweise, die sich bei der Aufnahme der Polarisationskurven auf Grund der häufigen Lastwechsel empfiehlt, kann die stöchiometrische Rate S über den Tag Q111 (S_a : Anodengasstrom) und über den Tag Q211 (S_k : Kathodengasstrom) vorgegeben werden. Die stöchiometrische Rate S kann dabei aus dem Verhältnis von zugeführtem Stoffmengenstrom \dot{N}_{zu} bzw. Massen- \dot{m}_{zu} oder Volumenstrom \dot{V}_{zu} zu konsumiertem Stoffmengenstrom \dot{N}_{kons} bzw. Massen- \dot{m}_{kons} oder Volumenstrom \dot{V}_{kons} bestimmt werden:

$$S = \frac{\dot{N}_{\text{zu}}}{\dot{N}_{\text{kons}}} = \frac{\dot{m}_{\text{zu}}}{\dot{m}_{\text{kons}}} = \frac{\dot{V}_{\text{zu}}}{\dot{V}_{\text{kons}}} \quad (6.1-2)$$

Für Wasserstoff an der Anode und reinen Sauerstoff an der Kathode liegen sowohl S_a als auch S_k überwiegend im Bereich von 1.1 bis 1.5. Wenn der Kathode Luft zugeführt wird muss S_k auf Werte von mindestens 2.0 oder höher eingestellt werden, um den verminderten Sauerstoffpartialdruck in Luft auszugleichen. Die konsumierten Stoffströme lassen sich über den Stromfluss berechnen:

$$\dot{N}_{\text{kons}, \text{H}_2} = \frac{i}{2 \cdot F} \quad (6.1-3)$$

$$\dot{N}_{\text{kons}, \text{O}_2} = \frac{i}{4 \cdot F} \quad (6.1-4)$$

Die FuelWork®-Software berechnet die entsprechend der stöchiometrischen Rate eingestellten Volumenströme nach Gleichung (6.1-3) und Gleichung (6.1-4).

6.2. MEA-Einfahrprozeduren bei der Einzelzelle

Bevor die Leistungscharakteristik einer MEA unter reproduzierbaren Bedingungen geprüft werden kann, muss die MEA eine vom Hersteller vorgeschriebene Einfahrprozedur durchlaufen. Durch diese Prozedur soll die MEA so konditioniert werden, dass sie im späteren Betrieb eine optimale Leistung liefert; die Nafion®-MEA nimmt dabei Wasser auf und quillt. Die Einfahrprozeduren für beide MEA-Typen sind in Tabelle 6.2-1 aufgelistet:

Tabelle 6.2-1: MEA-Einfahrprozeduren bei der Einzelzelle [PEMAI06],[ETEKAI05]

MEA-Typ	Zeit (h)	Luftdruck (bar abs.)	S _K (-)	S _A (-)	Temp. Bubbler Kathode (°C)	Temp. Bubbler Anode (°C)	Wasserstoffdruck (bar abs.)	Zell-Temp (°C)	Stromdichte (A/cm ²)
Nafion® E-TEK Series 12 W	24	4	2	2	70	70	3.5	70	1.2
	24	3	2	2	70	70	2.5	70	1.2
	24	4	2	1.5	70	70	3.5	70	1.2
PBI Celtec P-1000	100	1	2	1.2	*-	*-	1	160	0.2

* keine Befeuchtung erforderlich

6.3 Bestimmung der Polarisationskurven und Reproduzierbarkeit der Messwerte

Die Bestimmung der Polarisationskurve bzw. der Spannungs-Stromdichte-Kennlinie ist die am häufigsten anzutreffende Brennstoffzellen-Charakterisierungs-Technik, die eine umfassende quantitative Evaluation der Brennstoffzellen-Leistung bzw. -Leistungsdichte ermöglicht. Die Polarisationskurve kann dabei entweder im strom- oder spannungsgeführten Modus aufgenommen werden. Im stromgeführten oder galvanostatischen Modus wird die Stromlast kontinuierlich schrittweise erhöht, während im spannungsgeführten oder potentionsstatischen Modus die Zellspannung kontinuierlich schrittweise reduziert wird. Die Spannungs-Stromdichte-Kennlinien-Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden bei der Einzelzelle im potentiostatischen und beim Stapel im galvanostatischen Modus durchgeführt. Im potentiostatischen Modus können dabei Spannungen von weniger als 300 mV zu derart hohen Strömen führen, dass die MEA irreversibel beschädigt wird. Diese Gefahr bestand bei den hier durchgeführten Versuchen nur sehr eingeschränkt, da mit der im Teststand eingebauten elektronischen Last Leistungsmessungen mit Spannungen unterhalb von 250 mV sowieso nicht möglich sind.

Die Bestimmung der Polarisationskurve dient hauptsächlich zur Beurteilung des stationären Lastverhaltens einer Brennstoffzelle. Voraussetzung dafür ist das Erreichen des Beharrungszustandes bei der Messung in jedem Kennlinienpunkt; d. h. der vorgegebene Spannungswert und der daraus resultierende Stromwert ändern sich zeitlich nicht mehr. Eine Haltezeit von mehreren Minuten nach einem abrupten Spannungs- bzw. Stromwechsel hat sich in zahlreichen Vorversuchen als ausreichend lang erwiesen, um den Beharrungszustand zu erreichen. In der Bedienoberfläche der FuelWork[®]-Software (Abbildung 6.1-2) kann mit der Option „Elektronische Last“ die Polarisationskurve im Handbetrieb aufgezeichnet werden; die Wahl des Aufzeichnungsmodus, des Start- und Endwertes, der Aufnahmezeit und die Anzahl der Kennlinienpunkte (Schritte) sind hier möglich. Zur Kontrolle der Volumenströme ist die stöchiometrische Fahrweise zu bevorzugen, die eine ausreichende Gasversorgung und einen hohen Treibstoffnutzungsgrad sicherstellt. Zur Aufzeichnung der Polarisationskurve wurden standardmäßig folgende Einstellungen verwendet:

Tabelle 6.3-1: Standard-Versuchsparameter zur Aufzeichnung der Polarisationskurven

Mess-Modus	Spannungsgeführt	Stromgeführt
Anfangswert	980 mV	0 A
Endwert	300 mV	90 A
Prüfzeit pro Messpunkt	120 s	255 s
Anzahl der Kennlinienpunkte	15	17
Anoden-Stöchiometrie S_a	1.2	1.2
Kathoden-Stöchiometrie S_k	2	2

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Messungen wurden vor den eigentlichen Versuchsreihen Testläufe durchgeführt. Diese Testläufe haben gezeigt, dass die Messungen eine sehr gute Reproduzierbarkeit aufweisen. Um äußere Einflüsse zu minimieren, wurden die Testläufe in einer standardisierten Weise durchgeführt. Weiterhin wurden die Testläufe in direkter Reihenfolge in einem engen Zeitfenster („Blocking“) durchgeführt, um den Einfluss wechselnder Umgebungsbedingungen zu vermeiden. Die Polarisationskurven wurden dabei aus dem arithmetischen Mittelwert von jeweils zwei direkt aufeinander folgend aufgenommenen Datensätzen bestimmt; die mittlere Abweichung der Datensätze betrug dabei stets weniger als 1 % (bezogen auf den Absolutwert). Unter Berücksichtigung des Messfehlers der MSR-Anlagentechnik (Tabelle 6.1 und Bauteildokumentation [FuelCBD06]) ergibt sich in der Gesamtheit bei den hier durchgeführten Messungen eine sehr gute Messgenauigkeit, die ein hohes Maß an Reproduzierbarkeit aufweist. Bei der Untersuchung des Einflusses eines Betriebsparameters auf den Verlauf der Polarisationskurve wurde nur dieser Parameter variiert und alle anderen Parameter wurden dabei konstant gehalten.

6.4 Ergebnisse der Einzelzellen-Leistungsmessungen

Die Messdaten-Basis für die in den Abschnitten 6.4.1 – 6.4.4 dargestellten Polarisationskurven und Leistungsdichte-Kennlinien sind die am Fachgebiet unter der Betreuung des Autors angefertigten experimentellen Studienarbeiten von Lang [Lang07] und Sandel [Sandel07] über den Leistungsvergleich von NT- und HT-PEM-Einzel-Brennstoffzellen.

6.4.1 Einfluss der Temperatur auf die Brennstoffzellen-Leistung

In Abbildung 6.4.1-1 sind die Polarisationskurven für die Nafion®-NT-MEA bei Zelltemperaturen von $T_z = 50\text{ °C}$ bis 80 °C unter atmosphärischen Druckbedingungen, Standard-Stöchiometrien und 100 % relativer symmetrischer Befeuchtung dargestellt:

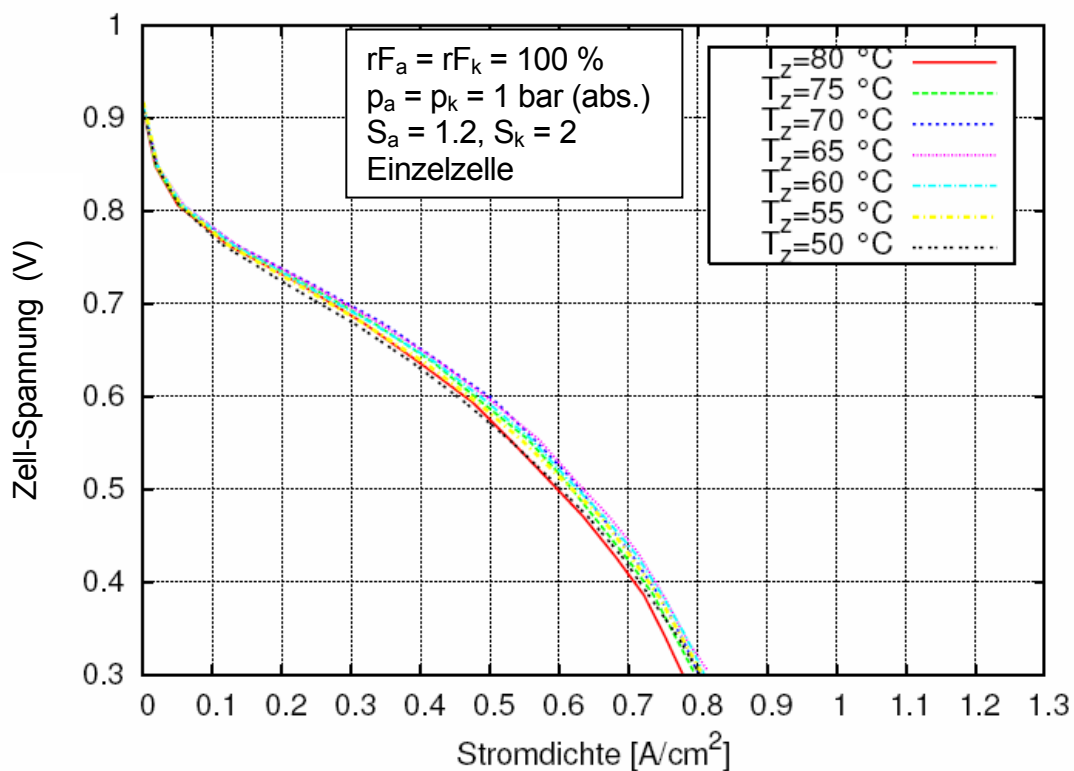


Abbildung 6.4.1-1: Einfluss der Zelltemperatur T_z auf den Verlauf der Polarisationskurve der Nafion®-NT-MEA unter atmosphärischen Druckbedingungen, Standard-Stöchiometrie und 100 % relativer symmetrischer Befeuchtung.

Alle Polarisationskurven liegen relativ dicht zusammen; zwischen der höchsten und der niedrigsten Kennlinie beträgt der Spannungsunterschied bei einer Stromdichte von 0.6 A/cm^2 nur ca. 30 mV. Die Spannung und damit die Leistung steigen mit zunehmender Zelltemperatur im Bereich von $50 - 65 \text{ }^\circ\text{C}$ an, bleiben dann im Bereich von $65 - 70 \text{ }^\circ\text{C}$ konstant und nehmen dann bei Temperaturen über $70 \text{ }^\circ\text{C}$ wieder ab. Bei einer Zelltemperatur von $80 \text{ }^\circ\text{C}$ werden die Spannungs- bzw. Leistungswerte der $50 \text{ }^\circ\text{C}$ -Kennlinie ab einer Stromdichte von 0.55 A/cm^2 sogar unterschritten. Die entsprechenden Leistungsdichtekennlinien in Abbildung 6.4.1-2 machen die geringen Unterschiede etwas deutlicher sichtbar:

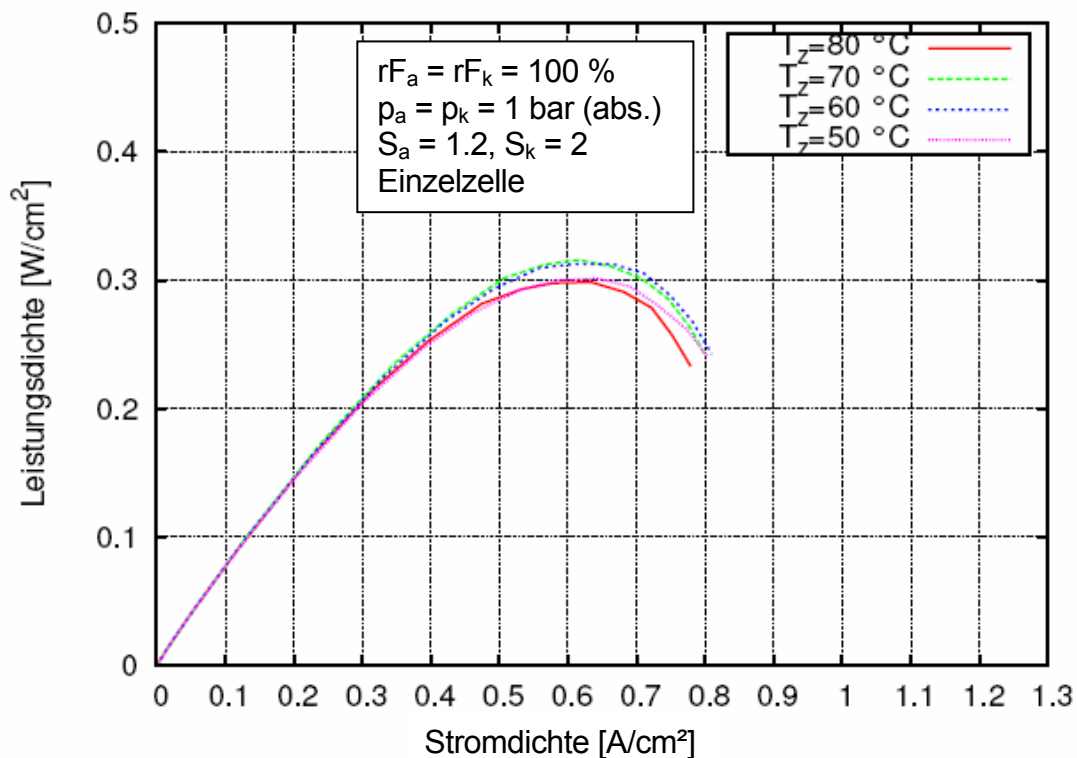


Abbildung 6.4.1-2: Leistungsdichtekennlinien der Nafion®-NT-MEA bei Zelltemperaturen von 50 bis $80 \text{ }^\circ\text{C}$ unter atmosphärischen Druckbedingungen, Standard-Stöchiometrie und $100 \text{ } \%$ relativer symmetrischer Befeuchtung.

Der Leistungsanstieg im Temperaturbereich von $50 - 65 \text{ }^\circ\text{C}$ lässt sich durch die verbesserte Gasdiffusion und Elektrodenkinetik und die erhöhte Leitfähigkeit der Membran erklären. Bei Temperaturen über $70 \text{ }^\circ\text{C}$ kann die Abnahme der reversiblen Zellspannung mit steigender Temperatur nach Gleichung (4.1-32) nicht mehr durch den intensiveren Stofftransport und die verbesserte Elektrodenkinetik bei höheren Temperaturen kompensiert werden. In Abbildung 6.4.1-2 sind die mit der PBI-HT-MEA gemessenen Polarisationskurven für Zelltemperaturen von $120 - 190 \text{ }^\circ\text{C}$, symmetrischer atmosphärischer Druckbeaufschlagung und Standard-Stöchiometrien ohne Befeuchtung dargestellt:

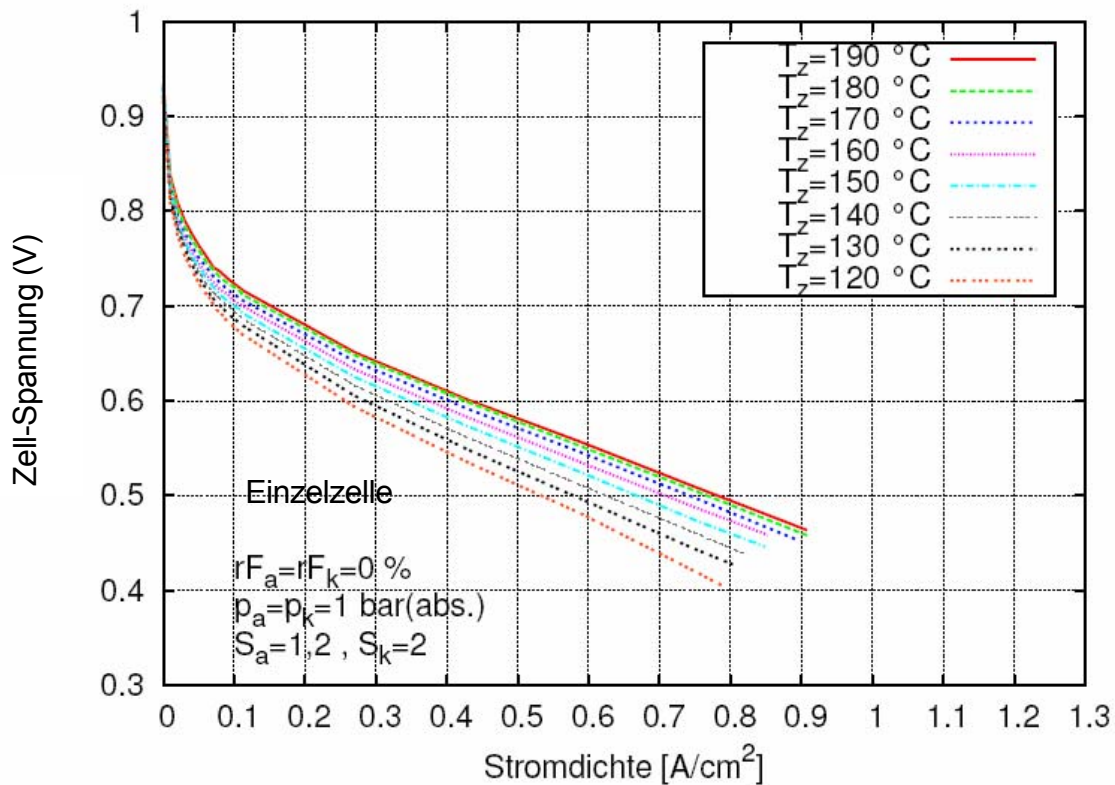


Abbildung 6.4.1-3: Einfluss der Zelltemperatur T_z auf den Verlauf der Polarisationskurve der PBI-HT-MEA unter atmosphärischen Druckbedingungen und Standard-Stöchiometrien (ohne Befeuchtung).

Bei beiden MEA-Typen steigen die Spannung und damit die Leistung mit zunehmender Zelltemperatur an; dieser Effekt ist bei der PBI-MEA jedoch wesentlich stärker ausgeprägt. Dieser Spannungs- bzw. Leistungsanstieg lässt sich durch die verbesserte Gasdiffusion und Elektrodenkinetik und die erhöhte Leitfähigkeit der Membran erklären, obwohl die temperaturabhängige reversible Zellspannung nach Gleichung (4.1-32 bzw. 4.1-33) mit steigender Temperatur abnimmt [Loba+07, Seland+06].

Der beträchtlich höhere Leistungsgewinn der PBI-MEA im Vergleich zur Nafion[®]-MEA liegt darin begründet, dass bei der PBI-MEA kein flüssiges Produktwasser entsteht, das den Stofftransport behindern könnte. Die Polarisationskurven verlaufen deshalb bis zum Ende (maximale Stromdichte) nahezu linear; ein Spannungs- bzw. Leistungsabfall bei hohen Stromdichten ist hier nicht zu beobachten. Der typische Spannungsabfall bei hohen Stromdichten tritt nur bei der Nafion[®]-MEA auf; hier blockiert das flüssige Produktwasser den Stofftransport und es treten die in Abschnitt 4.2.6 beschriebenen Konzentrationsverluste auf.

6.4.2 Einfluss des Druckes auf die Brennstoffzellen-Leistung

Dieser Einfluss wurde bei beiden MEA-Typen sowohl bei symmetrischer (Anodendruck p_a = Kathodendruck p_k) als auch bei asymmetrischer Druckbeaufschlagung ($p_a \neq p_k$) untersucht. Bei der asymmetrischen Druckbeaufschlagung sind die herstellerepezifischen Gebrauchsanweisungen zu beachten, die bei beiden MEA-Typen eine maximale Druckdifferenz von 0.5 bar zwischen p_a und p_k erlauben.

In Abbildung 6.4.2-1 sind die Polarisationskurven der Nafion®-NT-MEA bei symmetrischer Druckbeaufschlagung (Anodendruck p_a = Kathodendruck p_k) für Drücke von 1 – 3 bar bei einer Zelltemperatur von 70 °C, 100 % relativer symmetrischer Befeuchtung und Standard-Stöchiometrien dargestellt:

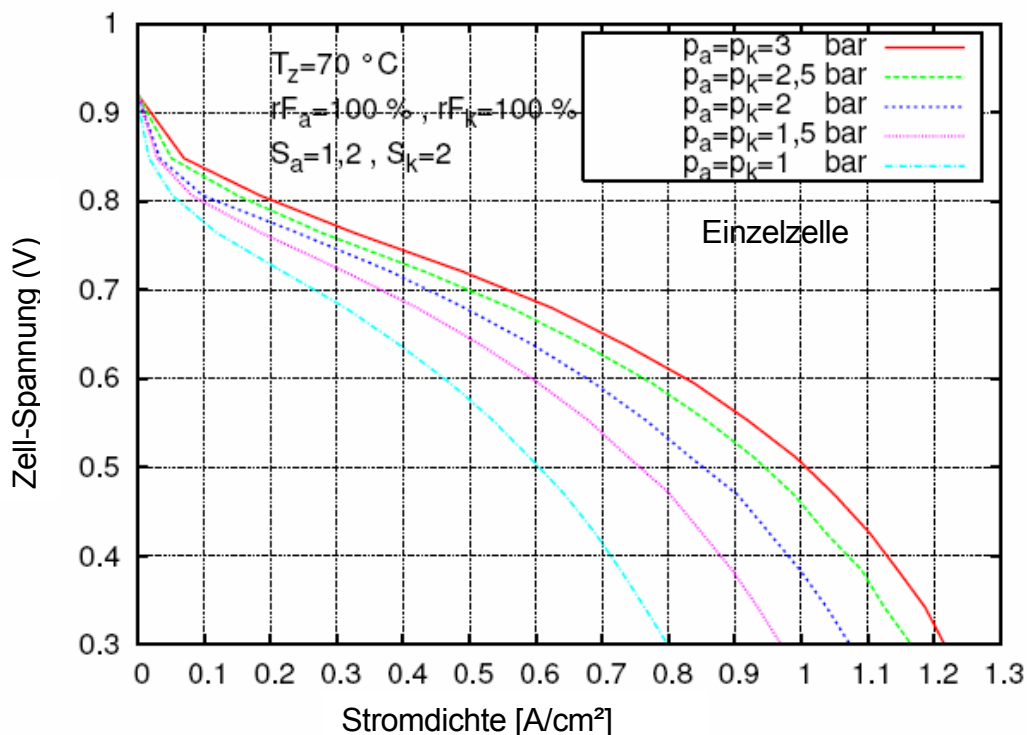


Abbildung 6.4.2-1: Einfluss des Druckes bei symmetrischer Druckbeaufschlagung ($p_a = p_k$) auf den Verlauf der Polarisationskurve der Nafion®-NT-MEA bei einer Zelltemperatur von 70 °C und 100 % relativer symmetrischer Befeuchtung.

Die Messergebnisse der analogen Versuchsreihe mit symmetrischer Druckbeaufschlagung für die PBI-HT-MEA bei einer Zelltemperatur von 160 °C und Standard-Stöchiometrien sind in Abbildung 6.4.2-3 dargestellt. Die PBI-HT-MEA wurde in dieser Versuchsreihe, wie bei allen anderen Versuchsreihen, nicht befeuchtet.

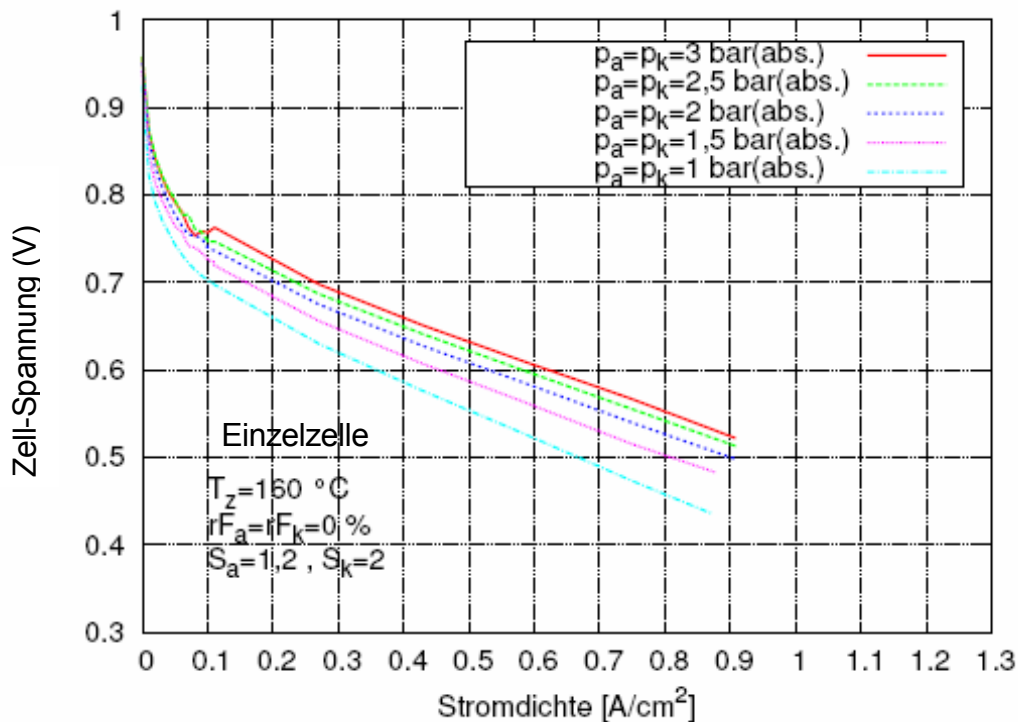


Abbildung 6.4.2-2: Einfluss des Druckes bei symmetrischer Druckbeaufschlagung ($p_a = p_k$) auf den Verlauf der Polarisationskurve der PBI-HT-MEA bei einer Zelltemperatur von 160 °C und Standard-Stöchiometrien (ohne Befeuchtung).

Die Abbildungen 6.4.2-1 und 6.4.2-3 zeigen, dass eine Erhöhung des Druckes zu einem Spannungs- und damit zu einem Leistungsanstieg bei beiden MEA-Typen führt, wobei dieser Trend bei der Nafion®-NT-MEA wesentlich stärker ausgeprägt ist. Dieses Verhalten entspricht den thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten, die in Abschnitt 4.1.3 erläutert wurden. Der Spannungs- bzw. Leistungsgewinn wird jedoch mit steigendem Druck immer kleiner. Bei einer mittleren Stromdichte von 0.6 A/cm² beträgt der Spannungszugewinn bei der Nafion®-NT-MEA nach Abbildung 6.4.2-1 bei einer Druckerhöhung von 1 auf 1.5 bar ca. 100 mV, während bei einer Druckerhöhung von 2.5 auf 3 bar nur noch ein Spannungszuwachs von ca. 20 mV erreicht werden kann. Bei der PBI-HT-MEA beträgt der Spannungsanstieg bei einer Druckerhöhung von 1 auf 1.5 bar nach Abbildung 6.4.2-3 ca. 40 mV, während die Spannung bei einer Druckerhöhung von 2.5 auf 3 bar bei einer Stromdichte von 0.6 A/cm² nur noch um ca. 10 mV zunimmt. In weiteren Versuchsreihen wurde bei beiden MEA-Typen der Einfluss des Druckes auf die Brennstoffzellen-Leistung bei asymmetrischer Druckbeaufschlagung untersucht. Die Messergebnisse für die Nafion®-NT-MEA bei einer Zelltemperatur von 70 °C, 100 % relativer symmetrischer Befeuchtung und Standard-Stöchiometrien sind in Abbildung 6.4.2-3 dargestellt. In Abbildung 6.4.2-4 sind die Messergebnisse der analogen Versuchsreihe für die PBI-HT-MEA bei einer Zelltemperatur von 160 °C und Standard-Stöchiometrien dargestellt.

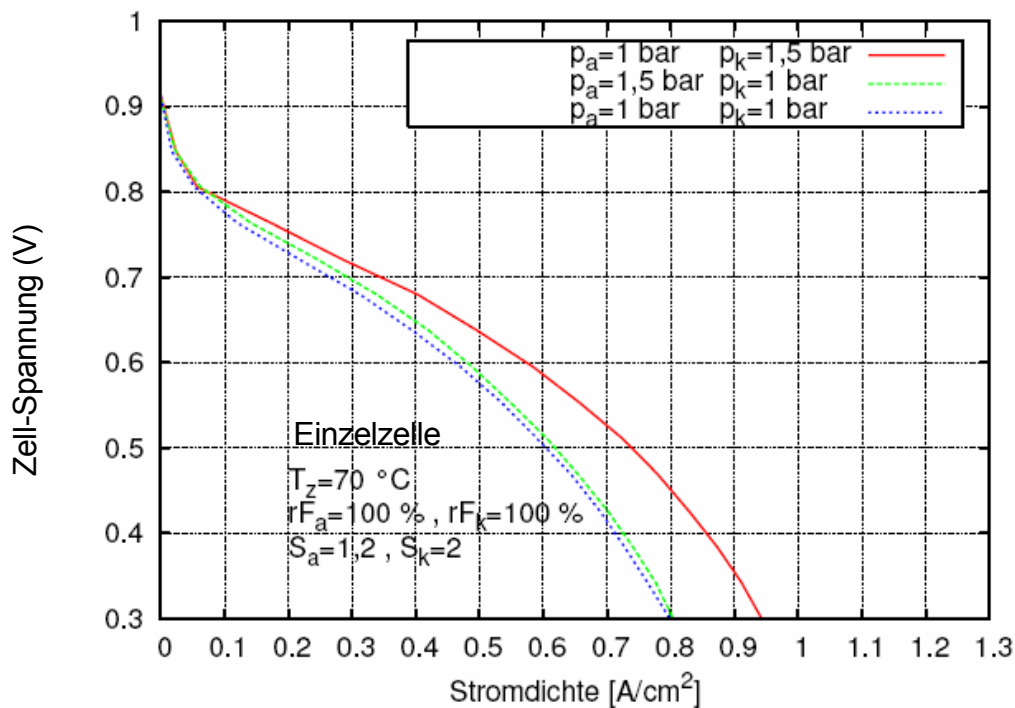


Abbildung 6.4.2-3: Einfluss des Druckes bei asymmetrischer ($p_a \neq p_k$) und symmetrischer ($p_a = p_k$) Druckbeaufschlagung auf den Verlauf der Polarisationskurve der Nafion®-NT-MEA bei einer Zelltemperatur von 70 °C, 100 % relativer symmetrischer Befeuchtung und Standard-Stöchiometrien.

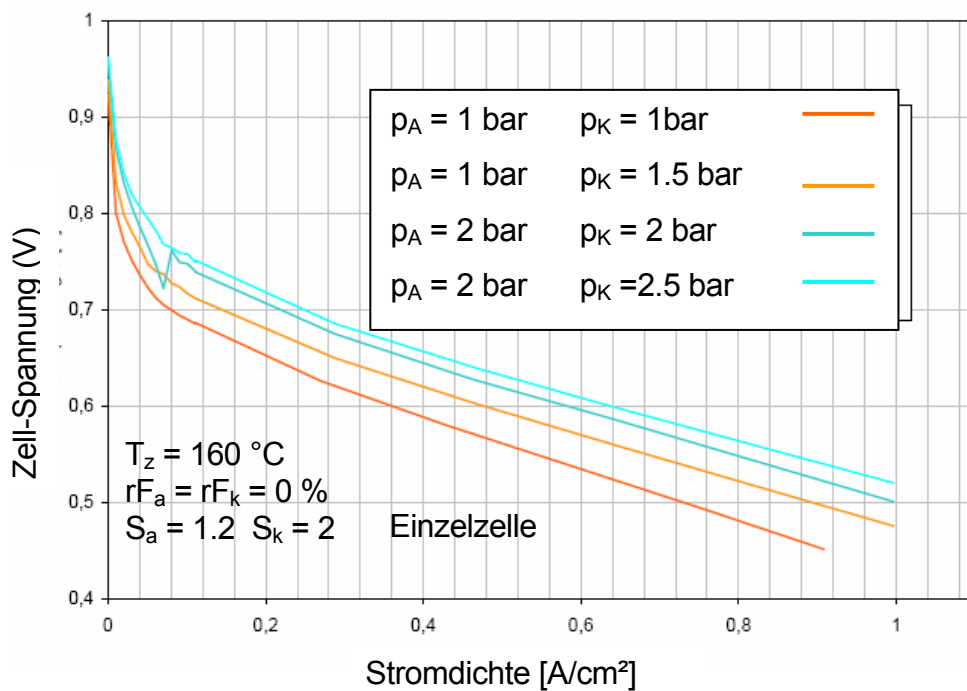


Abbildung 6.4.2-4: Einfluss des Druckes bei asymmetrischer ($p_a \neq p_k$) und symmetrischer ($p_a = p_k$) Druckbeaufschlagung auf den Verlauf der Polarisationskurve der PBI-HT-MEA bei einer Zelltemperatur von 160 °C und Standard-Stöchiometrien (ohne Befeuchtung).

Nach Gleichung (4.1-54) bzw. (4.1-55) nimmt die reversible Zellspannung nach den Gesetzen der Thermodynamik mit steigenden Gas-Partialdrücken zu, wobei der H_2 -Partialdruck auf der Anodenseite einen größeren Einfluss auf die Zellspannung hat als der O_2 -Partialdruck auf der Kathodenseite. Beide MEA-Typen zeigen jedoch bei asymmetrischer Druckbeaufschlagung mit höherem Kathodendruck eine wesentlich stärkere Spannungszunahme als bei höherem Anodendruck. Dies lässt sich dadurch erklären, dass bei erhöhtem Kathodendruck die Aktivierungs-Verluste nach Gleichung (4.2-33), die hauptsächlich durch die kathodenseitigen Reaktionen verursacht werden, durch den größeren O_2 -Partialdruck signifikant reduziert werden. Durch die Zunahme des O_2 -Partialdrucks steigt die Austauschstromdichte nach Gleichung (4.2-25) ebenfalls an, was zu einer Reduzierung der Aktivierungs-Verluste und zu einer Erhöhung der Brennstoffzellen-Leistung führt.

Wie in den Abschnitten 4.2.3 und 4.2.5 erläutert, bewirken eine erhöhte Austauschstromdichte und ein erhöhter O_2 -Partialdruck eine merkliche Verbesserung der Brennstoffzellen-Leistung. Wie aus Abbildung 6.4.2-2 hervorgeht, führt eine asymmetrische Druckbeaufschlagung bei der Nafion[®]-NT-MEA mit einem höheren Druck an der Kathode zu einem deutlichen Spannungsanstieg. Eine Erhöhung des Kathodendrucks auf 1.5 bar (Anodendruck 1 bar) bei einer mittleren Stromdichte von 0.6 A/cm^2 führt hier zu einem Spannungsgewinn von ca. 90 mV. Eine Erhöhung des Anodendrucks auf 1.5 bar (Kathodendruck 1 bar) bei gleicher Stromdichte führt dagegen nur zu einem Spannungsanstieg von ca. 10 mV. Neben den bereits genannten Gründen ist hier der stärkere Druckgradient infolge des erhöhten Kathodendrucks, der eine Rückdiffusion von flüssigem Wasser von der Kathode in die Membran bewirkt (siehe Abbildung 5.4.4), dafür verantwortlich. Diese Rückdiffusion von flüssigem Wasser führt bei der Nafion[®]-NT-MEA zu einer besseren Befeuchtung und dadurch zu einer höheren ionischen Leitfähigkeit der Membran. Da dieser Rückdiffusions-Effekt nur bei der Nafion[®]-NT-MEA stattfindet, ist dieser Vorgang auch die Erklärung für den höheren Spannungszugewinn der Nafion[®]-NT-MEA bei asymmetrischer Druckbeaufschlagung und höherem Kathodendruck im Vergleich zur PBI-HT-MEA.

6.4.3 Einfluss der Befeuchtung auf die Brennstoffzellen-Leistung

Dieser Einfluss wurde nur bei der Nafion[®]-NT-MEA untersucht. In Abbildung 6.4.3-1 sind die Polarisationskurven für die Nafion[®]-NT-MEA bei veränderlichen symmetrischen Befeuchtungsgraden von 0 – 129 %, einer Zelltemperatur von 70 °C, atmosphärischen Druckbedingungen und Standard-Stöchiometrien dargestellt.

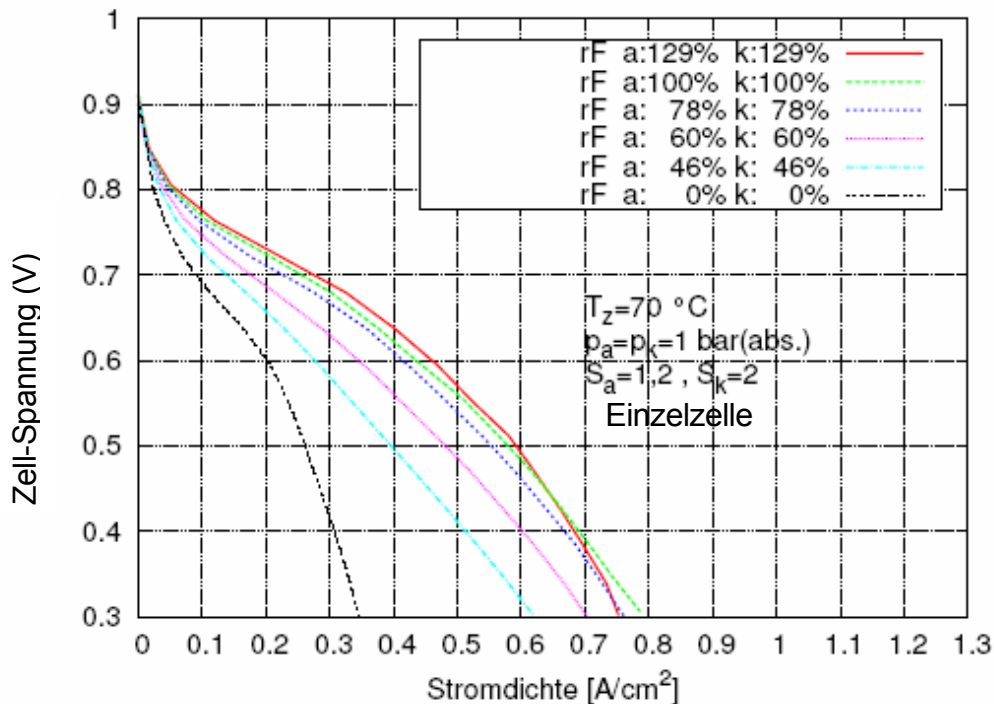


Abbildung 6.4.3-1: Einfluss der Befeuchtung unter symmetrischen Bedingungen ($rF_a = rF_k$) auf den Verlauf der Polarisationskurve der Nafion®-NT-MEA bei einer Zelltemperatur von 70 °C und Standard-Stöchiometrien.

Die Messungen mit veränderlicher symmetrischer Befeuchtung bei der Nafion®-NT-MEA zeigen das erwartete Verhalten einer Zunahme der Zellspannung und damit der Brennstoffzellen-Leistung mit steigendem Befeuchtungsgrad. Eine Ausnahme von diesem Verhalten zeigt die 129 % - Kurve; ab einer Stromdichte von 0.75 A/cm² unterschreitet die 129 % - Kurve die Spannungs- bzw. die Leistungswerte der 100 % - und der 78 % - Kurve. Die erhöhte Zellspannung bzw. Brennstoffzellen-Leistung mit steigendem Befeuchtungsgrad liegt in den in Abschnitt 5.4 beschriebenen H⁺-Transportmechanismen begründet, die zu einer erhöhten Leitfähigkeit der Membran führen. Der Spannungsabfall der 129 %-Kurve bei Stromdichten über 0.75 A/cm² ist auf das Fluten der Zelle zurückzuführen. Die Überversorgung der Zelle mit flüssigem Wasser führt im Besonderen an der Kathode zu einem Wasserstau, der die Poren in der Membran blockiert, wodurch der Ladungstransport behindert wird.

In weiteren Versuchsreihen wurde der Einfluss der Befeuchtung unter asymmetrischen Bedingungen an Anode und Kathode untersucht. In Abbildung 6.4.3-2 sind die Polarisationskurven unter asymmetrischen Befeuchtungs-Bedingungen bei deaktivierter Kathoden-Befeuchtung ($rF_k = 0\%$) und veränderlichen Anoden-Befeuchtungsgraden ($rF_a = 46 - 129\%$), einer Zelltemperatur von 70 °C, atmosphärischen Druckbedingungen und Standard-Stöchiometrien dargestellt. Abbildung 6.4.3-3 zeigt die Messergebnisse der analogen Versuchsreihe bei deaktivierter Anoden-Befeuchtung.

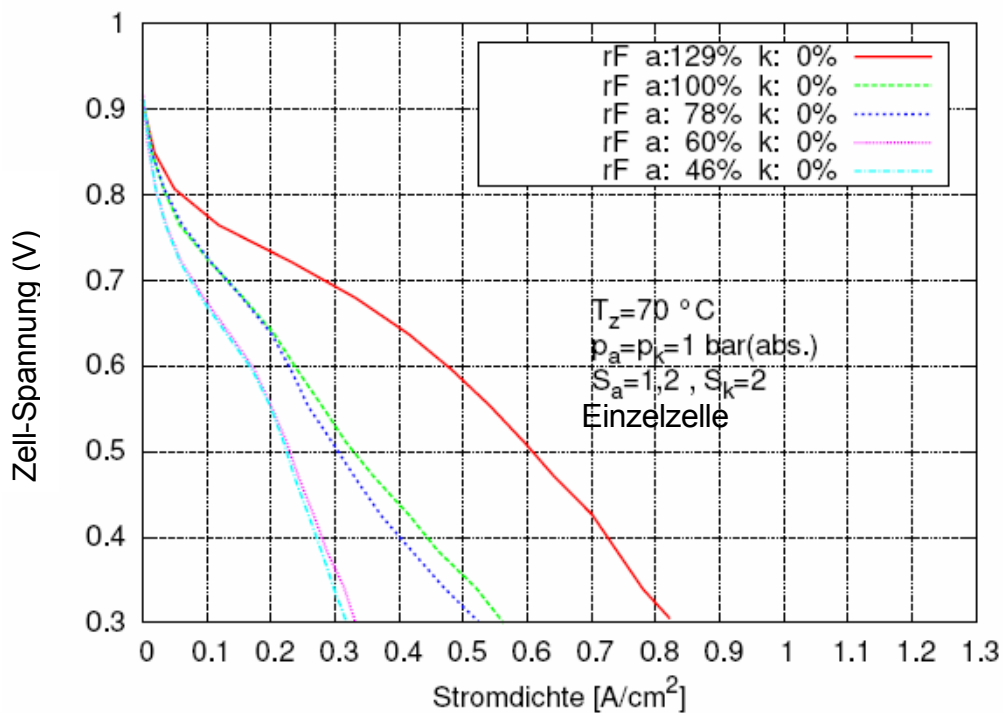


Abbildung 6.4.3-2: Einfluss der Befeuchtung unter asymmetrischen Bedingungen ($rF_a \neq rF_k$) auf den Verlauf der Polarisationskurve der Nafion®- NT-MEA bei deaktivierter Kathoden-Befeuchtung, einer Zelltemperatur von 70 °C und Standard-Stöchiometrien.

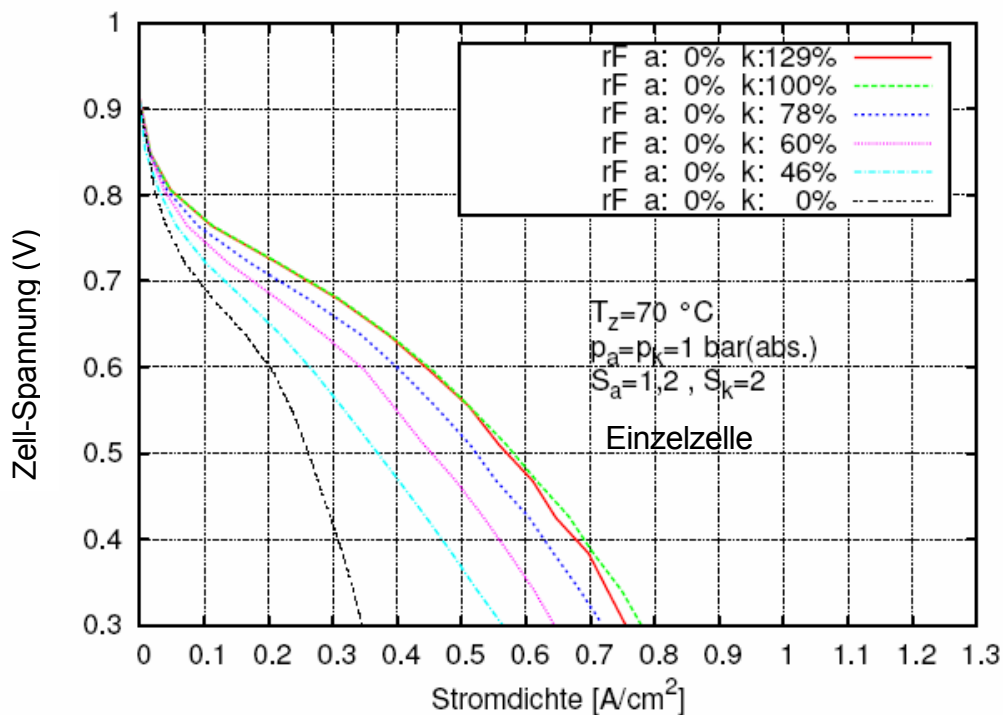


Abbildung 6.4.3-3: Einfluss der Befeuchtung unter asymmetrischen Bedingungen ($rF_a \neq rF_k$) auf den Verlauf der Polarisationskurve der Nafion®- NT-MEA bei deaktivierter Anoden-Befeuchtung, einer Zelltemperatur von 70 °C und Standard-Stöchiometrien.

Die Messungen unter asymmetrischen Befeuchtungsbedingungen (Abbildungen 6.4.3-2 und 6.4.3-3) zeigen, dass die Spannungs- bzw. Leistungswerte bis zu einem Befeuchtungsgrad von 100 % bei kathodischer Befeuchtung höher sind als bei anodischer Befeuchtung. Über Befeuchtungsgraden von 100 % ist das umgekehrte Verhalten zu beobachten, die Spannungs- bzw. Leistungswerte bei anodischer Befeuchtung sind hier höher als bei entsprechender kathodischer Befeuchtung. Die Rückdiffusion von Wasser von der Kathoden- zur Anodenseite hin scheint die Membran besser zu befeuchten, als die direkte Befeuchtung über das Anodengas. Dabei muss jedoch die Tatsache berücksichtigt werden, dass der Kathodengas-Volumenstrom ca. dreimal größer als der Anodengas-Volumenstrom ist; folglich ist die Menge des zugeführten Wassers bei der Kathodenbefeuchtung wesentlich größer. Die alleinige Anodengasbefeuchtung wirkt sich erst bei höheren Stromdichten positiv aus; in diesen Betriebszuständen ist das Fluten der Zelle weniger ausgeprägt, so dass die maximale Stromdichte ansteigt.

Zur Verdeutlichung des eben beschriebenen Sachverhalts sind in Abbildung 6.4.3-4 ausgewählte Leistungsdichtekennlinien der eben beschriebenen Versuchsreihen bei asymmetrischer Befeuchtung vergleichend gegenübergestellt:

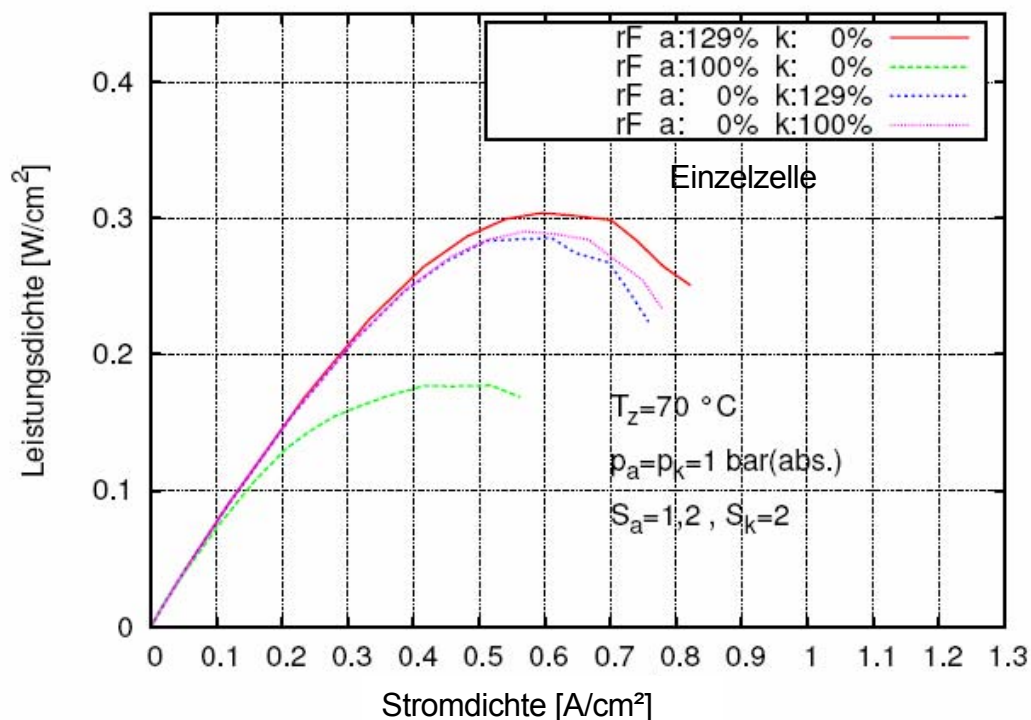


Abbildung 6.4.3-4: Leistungsdichtekennlinien der Nafion®-NT-MEA unter asymmetrischen Befeuchtungsbedingungen ($rF_a \neq rF_k$), einer Zelltemperatur von 70 °C, atmosphärischen Druckbedingungen und Standard-Stöchiometrien.

6.4.4 Einfluss der Stöchiometrie auf die Brennstoffzellen-Leistung

Dieser Einfluss wurde bei beiden MEA-Typen sowohl bei symmetrischen Stöchiometrien (Anoden-Stöchiometrie $S_a =$ Kathoden-Stöchiometrie S_k) als auch bei asymmetrischen Stöchiometrien ($S_a \neq S_k$) untersucht. In Abbildung 6.4.4-1 sind die Messergebnisse für die Nafion®-NT-MEA bei konstanter Standard-Anoden-Stöchiometrie, veränderlicher Kathoden-Stöchiometrie, einer Zelltemperatur von 70 °C, 100 % symmetrischer Befeuchtung und atmosphärischen Druckbedingungen dargestellt:

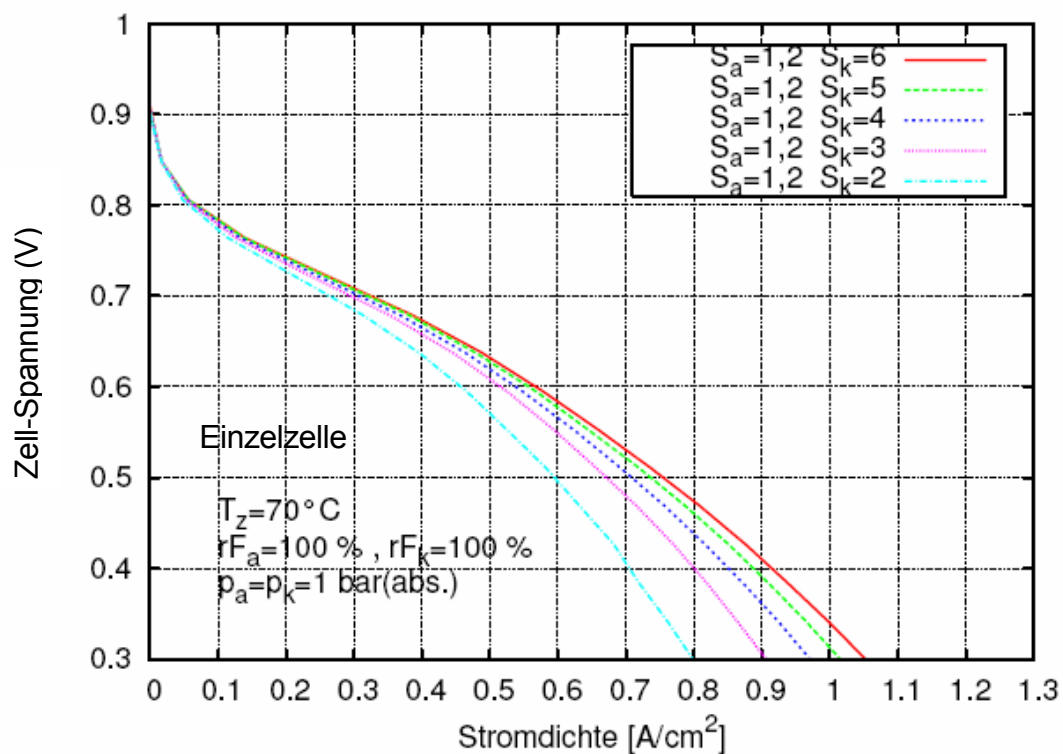


Abbildung 6.4.4-1: Einfluss der Kathoden-Stöchiometrie S_k auf den Verlauf der Polarisationskurve der Nafion®-NT-MEA bei Standard-Anoden-Stöchiometrie S_a , einer Zelltemperatur von 70 °C, 100 % symmetrischer Befeuchtung und atmosphärischen Druckbedingungen.

Die Spannungs- und damit die Leistungswerte steigen mit zunehmender Kathoden-Stöchiometrie an; dabei wird der Spannungszugewinn mit steigender Kathoden-Stöchiometrie immer geringer. So ergeben sich nach Abbildung 6.4.4-1 bei einer mittleren Stromdichte von 0.6 A/cm² mit steigender Kathoden-Stöchiometrie Spannungszugewinne, die im Bereich von 3 mV (Erhöhung von $S_k = 5$ auf $S_k = 6$) bis 50 mV (Erhöhung von $S_k = 2$ auf $S_k = 3$) liegen.

Die Messergebnisse der entsprechenden Versuchsreihe mit der Nafion®-NT-MEA bei veränderlicher Anoden-Stöchiometrie und konstanter Standard-Kathoden-Stöchiometrie unter sonst gleichen Versuchsbedingungen sind in Abbildung 6.4.4-2 dargestellt:

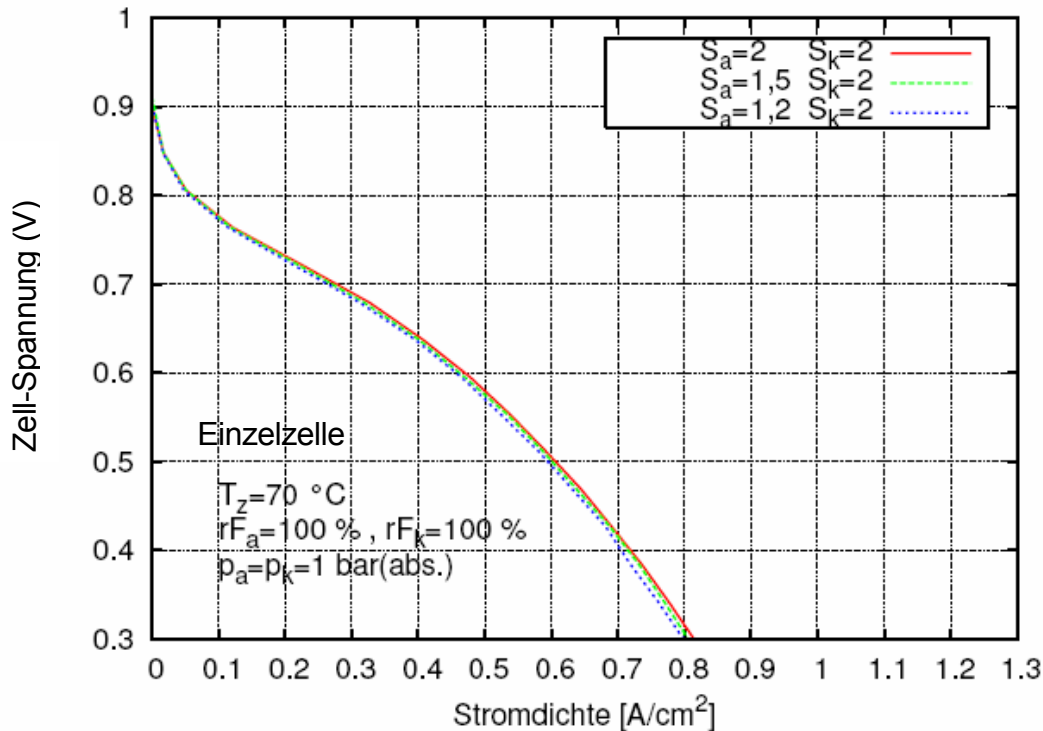


Abbildung 6.4.4-2: Einfluss der Anoden-Stöchiometrie S_a auf den Verlauf der Polarisationskurve der Nafion®-NT-MEA bei Standard-Kathoden-Stöchiometrie S_k , einer Zelltemperatur von 70 °C, 100 % symmetrischer Befeuchtung und atmosphärischen Druckbedingungen.

Die Polarisationskurven bei veränderlicher Anoden-Stöchiometrie bei der Nafion®-NT-MEA zeigen einen nahezu identischen Verlauf; die Tendenz eines leichten Spannungsanstiegs mit zunehmender Anoden-Stöchiometrie ist jedoch zu erkennen. Die Ergebnisse der Messreihen, die in den Abbildungen 6.4.4-1 und 6.4.4-2 dargestellt sind, zeigen, dass vor allem eine Erhöhung der stöchiometrischen Rate auf der Kathodenseite einen Spannungs- und damit einen Leistungsanstieg mit sich bringt. Dieses Verhalten ist im wesentlichen auf den verbesserten Stofftransport infolge des guten Produktwasser-Austrags aus der Zelle zurückzuführen. Um einen Gesamtüberblick über beide vorhin beschriebenen Messreihen zu erhalten, ist in Abbildung 6.4.4-3 eine Auswahl von Leistungsdichtekennlinien zu den entsprechenden Polarisationskurven der Abbildungen 6.4.4-1 und 6.4.4-2 dargestellt. In Abbildung 6.4.4-4 sind die Ergebnisse der Messreihe für die PBI-HT-MEA bei veränderlicher Anoden- und Kathoden-Stöchiometrie, einer Zelltemperatur von 160 °C und atmosphärischen Druckbedingungen dargestellt (ohne Befeuchtung).

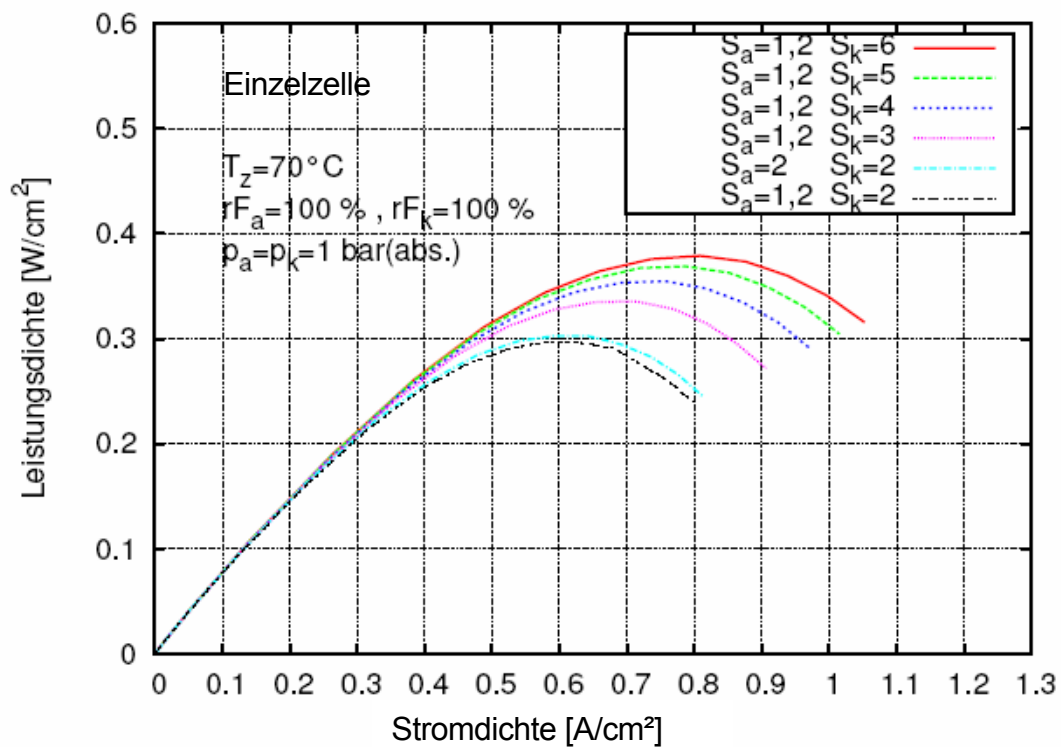


Abbildung 6.4.4-3: Leistungsdichtekennlinien der Nafion[®]-NT-MEA bei veränderlichen Stöchiometrien, einer Zelltemperatur von 70 °C, 100 % symmetrischer Befeuchtung und atmosphärischen Druckbedingungen.

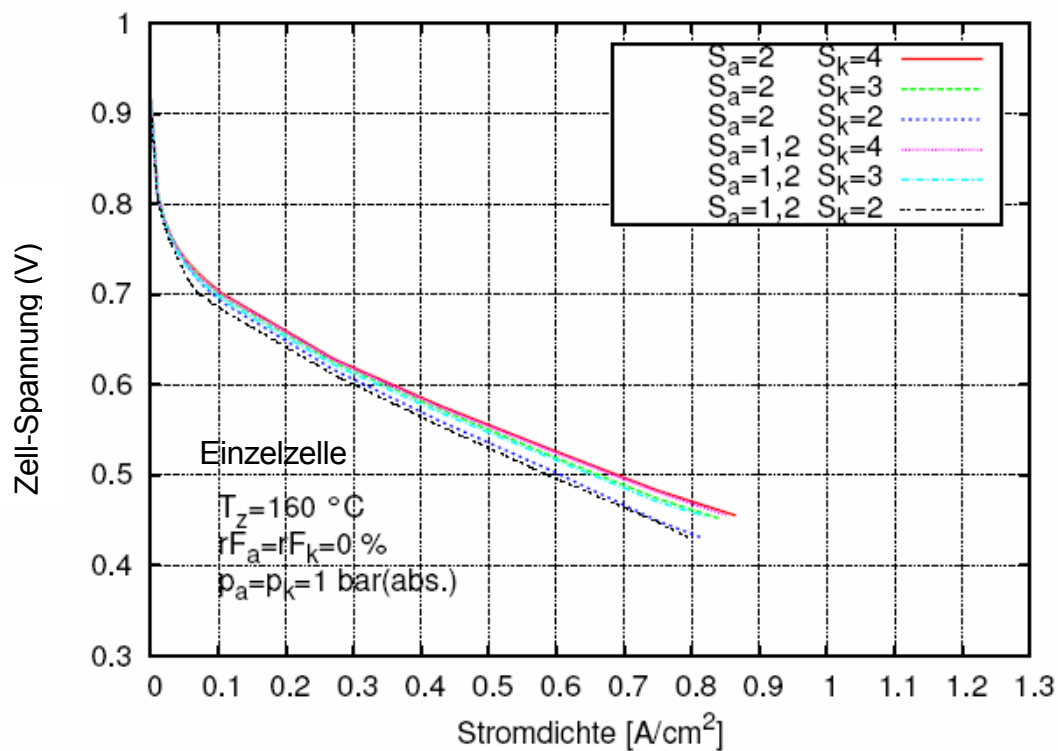


Abbildung 6.4.4-4: Einfluss der Anoden- (S_a) und Kathoden-Stöchiometrie (S_k) auf den Verlauf der Polarisationskurve der PBI-HT-MEA bei einer Zelltemperatur von 160 °C und atmosphärischen Druckbedingungen (ohne Befeuchtung).

Eine Erhöhung der Anoden-Stöchiometrie bewirkt bei der PBI-HT-MEA, ähnlich wie bei der Nafion®-NT-MEA, nur einen relativ geringen Spannungsanstieg von max. 10 mV (Erhöhung von $S_a = 1.2$ auf $S_a = 2$). Nur durch Erhöhung der stöchiometrischen Rate auf der Kathodenseite kann ein nennenswerter Spannungsanstieg von max. 25 mV erreicht werden (Erhöhung von $S_k = 2$ auf $S_k = 3$), der jedoch deutlich unter dem vergleichbaren Spannungsanstieg von ca. 50 mV bei der Nafion®-NT-MEA liegt. Die entsprechenden Leistungsdichtekennlinien sind in Abbildung 6.4.4-5 dargestellt:

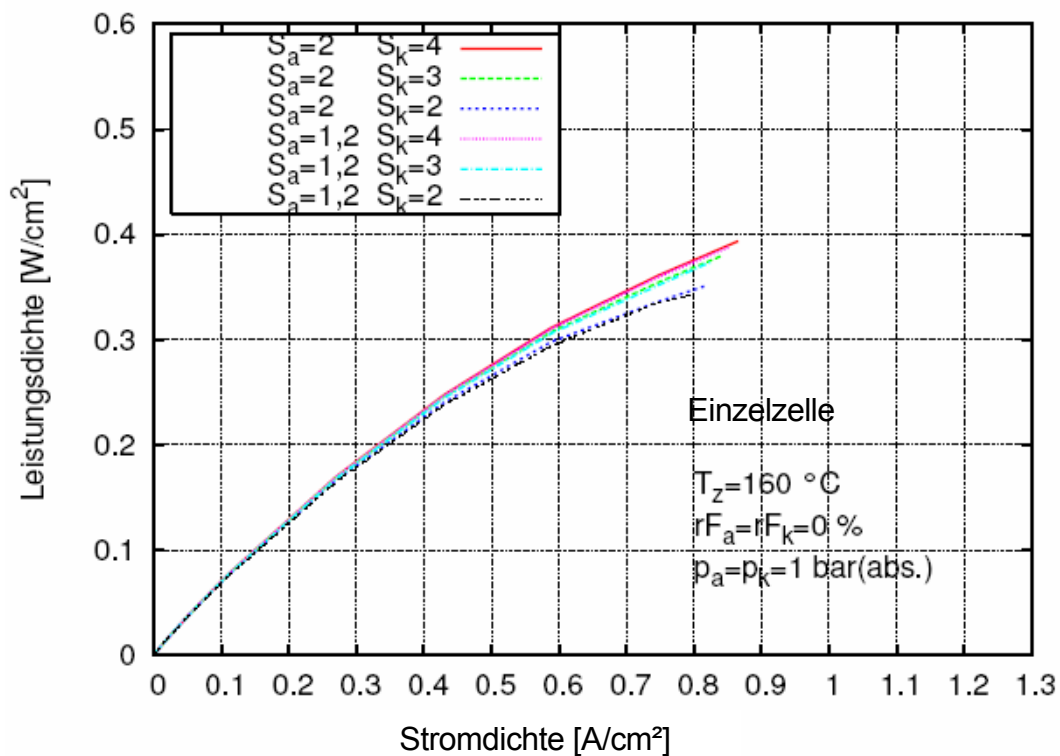


Abbildung 6.4.4-5: Leistungsdichtekennlinien der PBI-HT-MEA bei veränderlicher Anoden- (S_a) und Kathoden-Stöchiometrie (S_k), einer Zelltemperatur von $160 \text{ } ^\circ\text{C}$ und atmosphärischen Druckbedingungen (ohne Befeuchtung).

Die Faktoren, die bei der Nafion®-NT-MEA eine verbesserte Leistung durch eine erhöhte stöchiometrischen Rate auf der Kathodenseite bewirken, können bei der PBI-HT-MEA nicht ausschlaggebend sein, da hier kein flüssiges Produktwasser vorhanden ist. Bei der PBI-HT-MEA liegen die Faktoren für den verbesserten Stofftransport bei erhöhter Kathoden-Stöchiometrie in den Mechanismen des Stofftransports bewirkt; eine erhöhte Rate auf der Kathodenseite verhindert hier die Ausbildung von Stickstoff-Inertgaspolstern, die die Versorgung der Reaktionszentren mit Sauerstoff behindern würden.

6.4.5 Einfluss von zyklischen An- und Abfahrvorgängen auf die Zell-Leistung

Dieser Einfluss wurde nur bei der PBI-HT-MEA untersucht. Auf Grund der hohen Prozesstemperaturen (im Mittel 160 °C) und Betriebsdrücken von max. 3 bar (abs.) ist das Vorhandensein von flüssigem Produktwasser bei der PBI-HT-MEA nahezu auszuschließen. Bei mobilen Anwendungen, insbesondere in Kraftfahrzeugen, können jedoch instationäre Betriebszustände auftreten, bei denen das gasförmige Produktwasser auf unter 100 °C abkühlt und dann auskondensiert. Um einen derartigen instationären Betriebszustand zu simulieren, wurde ein Zyklus programmiert, der durch häufig wechselnde An- und Abfahrvorgänge gekennzeichnet ist, bei dem auf die obligatorische Stickstoffspülung verzichtet wird. Bei der stationären Prüfung von Brennstoffzellen im Teststand sorgt die Stickstoffspülung beim Anfahren für eine Reinigung von gasförmigen Schadstoffen und Feststoffpartikeln, die sich im Stillstand angesammelt haben. Beim Abfahren werden durch die Stickstoffspülung Feuchtigkeits- und Eduktgase-Reste aus der Zelle entfernt, die zu unerwünschten Wechselwirkungen mit dem Katalysator und den Elektroden führen könnten. In mobilen Brennstoffzellen-Anwendungen (siehe Abschnitt 2) ist eine Stickstoffspülung im dynamischen Lastwechsel-Betrieb i. a. nicht möglich.

Während der An- und Abfahr-Simulation wurden 100 identische Zyklen durchlaufen; dabei besteht jeder Zyklus aus einem Heizvorgang, einer kurzen Betriebszeit und einem Abkühlvorgang. Im ersten Teil des Zyklus wurde die Zelle auf eine Temperatur von ca. 160 °C aufgeheizt, im mittleren Zyklus-Abschnitt wurde die Brennstoffzelle nach Erreichen eines stationären Zustands ca. 10 Minuten mit einer Betriebsspannung von 0.6 V belastet und der Zyklus endete dann mit der Abkühlung der Zelle auf 40 °C. Während des Aufheiz- und Abkühlvorgangs wurde die Zelle nicht belastet. Im Abstand von jeweils 20 Zyklen wurden jetzt die Polarisationskurve und die entsprechende Leistungsdichte-Kennlinie bestimmt. In Abbildung 6.4.5-1 sind die Ergebnisse dieser Zyklus-Messreihen dargestellt.

Aus Abbildung 6.4.5-1 ist zu erkennen, dass die Zellspannung und damit die Leistungsdichte mit zunehmender Anzahl durchlaufener Zyklen abnehmen. Deutlicher sichtbar wird dieser Effekt, wenn man den Abfall der Zellspannung mit zunehmender Anzahl von Zyklen bei einer konstanten Stromdichte betrachtet. In Abbildung 6.4.5-2 ist dieser Effekt für drei exemplarische Stromdichten dargestellt. Ausgehend von den Stromdichtewerten, die vor Beginn der Zyklen aufgenommen wurden, beträgt der Spannungsverlust bei einer Stromdichte von 0.07 A/cm² nach 100 Zyklen ca. 0.3 %, bei 0.43 A/cm² ca. 2.9 % und bei 0.79 A/cm² ca. 5.2 %.

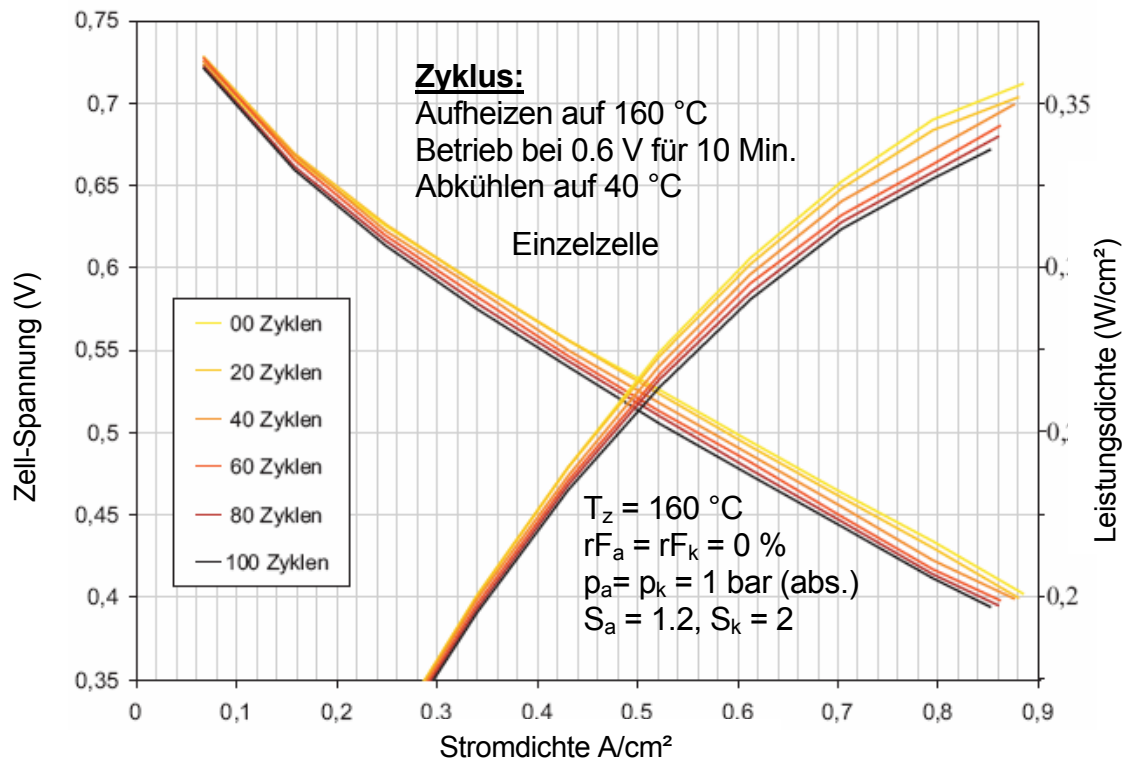


Abbildung 6.4.5-1: Einfluss von zyklischen An- und Abfahrvorgängen auf die Polarisations- und Leistungsdichtekennlinien der PBI-HT-MEA unter atmosphärischen Druckbedingungen, einer Zelltemperatur von 160 °C und Standard-Stöchiometrien (ohne Befeuchtung).

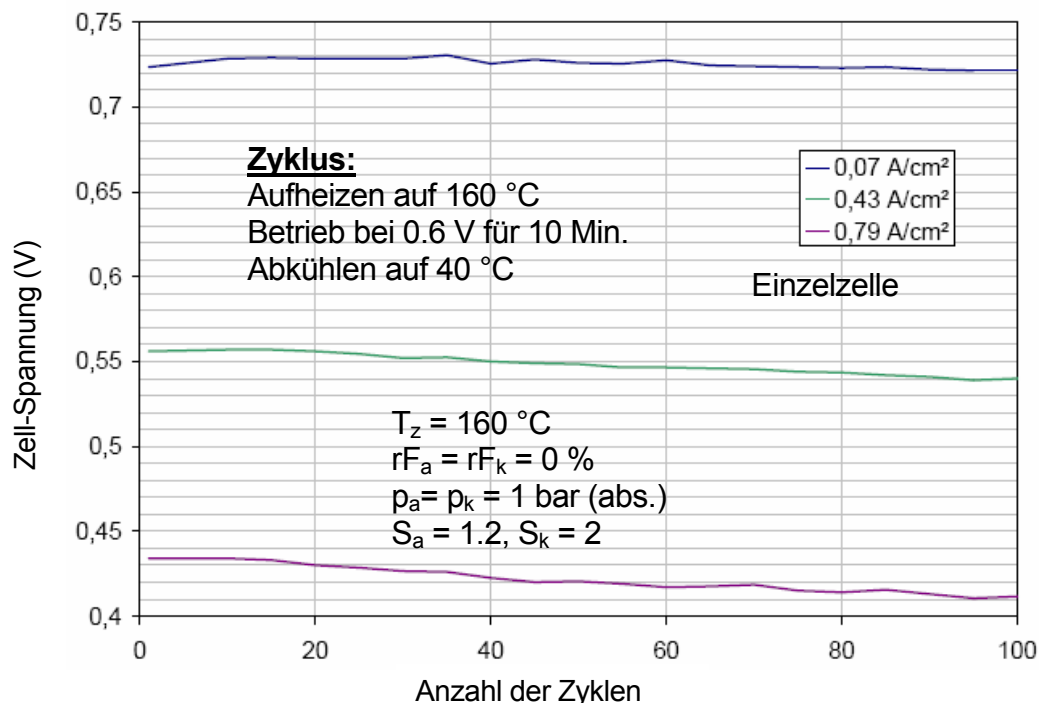


Abbildung 6.4.5-2: Einfluss der Anzahl von zyklischen An- und Abfahrvorgängen auf die Zellspannung der PBI-HT-MEA bei konstanter Stromdichte unter atmosphärischen Druckbedingungen, einer Zelltemperatur von 160 °C und Standard-Stöchiometrien (ohne Befeuchtung).

Nach Beendigung der Zyklen-Lastwechsel wurde die Einzelzelle über einen Zeitraum von 48 Stunden mit einer konstanten Stromdichte von 0.43 A/cm^2 bei einer Zelltemperatur von $160 \text{ }^\circ\text{C}$ und atmosphärischen Druckbedingungen belastet, um festzustellen, ob der durch die Zyklen hervorgerufene Spannungsverlust irreversibel ist.

Die Messergebnisse zeigen eindeutig, dass die durch die zyklischen Lastwechsel hervorgerufenen Spannungsverluste bei der PBI-HT-MEA irreversibel sind. Dieser irreversible Spannungsverlust ist im wesentlichen auf das Auswaschen der ungebundenen Phosphorsäure während des Abkühlvorgangs durch die Kondensation des Produktwassers zurückzuführen [Huth+08]. Das kondensierte Produktwasser dringt dabei auf der Kathodenseite bei Temperaturen unter $100 \text{ }^\circ\text{C}$ in die Porenkanäle der Elektroden und in die Membran ein und bewirkt dann den Auswascheffekt, der zu bleibenden Schäden führt. Die Protonenleitfähigkeit wird bei diesem Vorgang stark vermindert, was auf die Verringerung der von den Säuremolekülen gebildeten H_2PO_4^- -Anionenketten zurückzuführen ist (siehe Abschnitt 5.5). Die verringerte Konzentration der Säuremoleküle macht sich vor allem bei höheren Stromdichten bemerkbar, da die H_2PO_4^- -Anionenketten, über die der Strukturdiffusionstransport der Protonen stattfindet, nicht mehr in ausreichender Anzahl zur Verfügung stehen. Die vom Hersteller angegebene Degradationsrate von $6 \mu\text{V/h}$ für die hier verwendete PBI-HT-MEA Celtec P 1000 [PEMTIB06] kann bei den hier durchgeführten Messungen vernachlässigt werden, da der Spannungsverlust infolge dieser Degradation bei 100 Lastwechsel-Zyklen nur ca. 0.1 mV beträgt. Dieser geringe Spannungsverlust liegt außerhalb des messbaren Bereichs.

Schmidt und Baurmeister [SchmBau08] haben bei ihren Untersuchungen mit einer Celtec P 1000 - MEA 240 Start/Stop-Zyklus-Temperaturwechsel mit wesentlich längerer Zyklusdauer (12 h Betrieb bei $160 \text{ }^\circ\text{C}$ und anschließend 12 h Abkühlen auf Raumtemperatur) unter sonst gleichen Bedingungen durchgeführt. Nach 240 Zykluswechseln mit einer gesamten Zyklusdauer von 6000 h wurde eine zeitabhängige Degradationsrate von $11 \mu\text{V/h}$ festgestellt, die im Vergleich zur Degradationsrate von $5 \mu\text{V/h}$ bei der kontinuierlich betriebenen MEA doppelt so groß ist. Schmidt und Baurmeister führen die Erhöhung der Degradationsrate darauf zurück, dass während der Start/Stop-Zyklen die MEA-Dauerhaltbarkeit durch die Mechanismen der Kathoden-Kohlenstoffkorrosion auf Grund von Potenzial-Überspannungen ($> 1.3 \text{ V}$) und Elektrolyt-Umverteilungen bzw. -Neuorientierungen auf Grund von Volumenexpansions- und -Kontraktionsvorgängen reduziert wird. Der letztere Mechanismus ist auf den Brennstoffzellenbetrieb mit einem teilweise flüssigen Elektrolyt beschränkt, während die Kathodenkorrosion eigentlich in allen Brennstoffzellentypen und auch bei NT-PEM-Brennstoffzellen auftritt. Die Kathoden-Kohlenstoffkorrosion tritt bei Start-Stopp-Zyklen auf, wenn das Kathoden-Elektrolytpotenzial

auf überhöhte Werte ansteigt, weil H_2 /Luft (Luft/ H_2)-Fronten durch die Anode strömen, während die Kathodenhohlräume mit Luft gefüllt sind. Örtlich kann dieses Potenzial um die H_2 /Luft (Luft/ H_2)-Fronten bis auf 1.5 V ansteigen; dies wirkt quasi wie ein innerer Kurzschluss in der MEA. Die dabei auftretenden Kohlenstoffkorrosionsströme sind dabei groß genug, um den Kohlenstoff der Kathode in relativ kurzer Zeit fast vollständig zu oxidieren. Dadurch steigt die Hydrophilität der kathodischen katalytischen Schicht an, was zur Flutung des Elektrolyten und dadurch zu einem Anstieg des kathodischen Massentransport-Überpotenzials führt. Begleitet wird die Kohlenstoffkorrosion mit einer Ausdünnung der katalytischen Schicht und einem Verlust an Hohlraum- bzw. Porenvolumen. Diese Verschlechterung der Kohlenstoffeigenschaften führt im ungünstigsten Fall zur Beeinträchtigung der strukturellen Integrität der Kathode [SchmBau08].

Die Elektrolyt- Umverteilung bzw. –Neuorientierung tritt hauptsächlich auf Grund von temperatur- und konzentrationsbedingten Volumenexpansions- und –Kontraktionsvorgängen im flüssigen Elektrolyt auf. Die Volumenexpansionseffekte sind die direkte Folge von Temperaturwechselzyklen in Flüssigkeiten. Die Volumenkontraktionsvorgänge sind auf thermodynamische Effekte bei hygroskopischen Flüssigkeiten, wie Phosphor-, Schwefelsäure oder alkalische Elektrolyte zurückzuführen, die dazu tendieren, den Gleichgewichtszustand mit der Umgebung zu erreichen. Die Elektrolyt-Umverteilung bzw. –Neuorientierung in PBI-basierten MEAs bei Start-Stopp-Zyklen ist jedoch eher unbedeutend, da die Membran die meisten Volumenänderungen kompensieren kann [SchmBau08].

Die bei den hier durchgeführten Temperatur-Zykluswechseln festgestellten irreversiblen Spannungsverluste sind nach Überzeugung des Autors jedoch nur unwesentlich auf die eben beschriebenen Mechanismen, sondern im wesentlichen auf den vorhin beschriebenen Phosphorsäure-Auswascheffekt zurückzuführen, der sich bei kurzen Temperaturwechselzyklen viel stärker auswirkt. Wie am Anfang dieses Kapitel erwähnt, hat die Brennstoffzellenforschung von VW eine PBI-MEA mit neuartiger Gasdiffusionselektrode entwickelt, die das Eindringen des Produktwassers auf Kathodenseite in die Porenkanäle und in die Membran und den damit verbundenen „Auswasch-Effekt“ bei tiefen Temperaturen verhindern soll [VWHPat07]. Die Zyklus-Temperaturwechsel, die von VW mit einer konventionellen PBI/ H_3PO_4 -MEA und ihrer neu entwickelten Volkswagen HT-MEA ebenfalls zwischen 40 und 160 °C und bei einer Lastspannung von 0.6 V durchgeführt wurden, kommen zu den gleichen Ergebnissen, wie die hier durchgeführten Zyklus-Messungen. Wie aus Abbildung 6.4.5-3 hervorgeht, führt das Auswaschen der ungebundenen Phosphorsäure bei der Standard PBI/ H_3PO_4 -MEA (Celtec P 1000), die auch bei den hier durchgeführten Versuchen verwendet wurde, nach relativ kurzer Temperaturwechsel-Betriebsdauer zu einer völligen Degradation. Die von VW entwickelte neue HT-MEA weist unter diesen

Zyklus-Bedingungen lediglich eine Degradationsrate von 6 % in 1000 h auf.

HT-PEM Brennstoffzelle Dauerlauf mit Temperatur-Zyklisierung

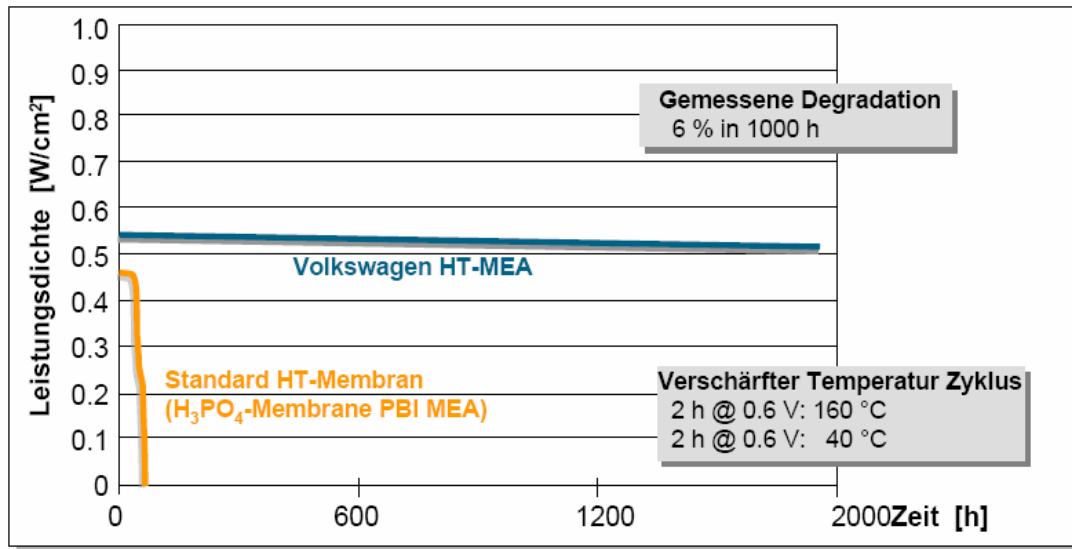


Abbildung 6.4.5-3: Einfluss von Temperatur-Lastwechsel-Zyklen auf die Leistungsdichte einer Standard PBI/ H_3PO_4 -HT-MEA im Vergleich zur neu entwickelten VW-HT-MEA [VWSeyf07a].

6.4.6 Leistungsvergleich von PBI-HT- und Nafion®-NT-MEA

In Abbildung 6.4.6-1 sind Leistungsdichte-Kennlinien von beiden MEA-Typen im Vergleich dargestellt. Ein Leistungsvergleich beider MEA-Typen ist nur zulässig, wenn die Versuchsbedingungen zur Bestimmung der Leistungsdichte-Kennlinien gleich sind, mit Ausnahme der Versuchsparameter, die auf den spezifischen MEA-Eigenschaften basieren und spezielle Prüfbedingungen erfordern. Diese MEA-spezifischen Versuchsparameter sind Feuchtegrad und Temperatur, die deshalb bei beiden MEA-Typen nicht die gleichen Werte haben können. So wurde bei der PBI-MEA die Befeuchtung deaktiviert und eine Betriebstemperatur von 160 °C eingestellt, während die Nafion®-NT-MEA standardmäßig mit einem Feuchtegrad von 100 % symmetrisch befeuchtet und bei der optimalen Zelltemperatur von 70 °C betrieben wurde. Die anderen Versuchsparameter wie die Stöchiometrien (Standard: Anodenseite $S_a = 1.2$, Kathodenseite $S_k = 2$) und die Druckbedingungen (symmetrisch 1 – 3 bar abs.) haben bei beiden MEA-Typen die gleichen Voreinstellungen, wie aus Abbildung 6.4.6-1 hervorgeht. Obwohl die Versuchsparameter Feuchtegrad und Temperatur unterschiedliche Werte für beide MEA-Typen haben, ist ein direkter Leistungsvergleich zulässig und sinnvoll.

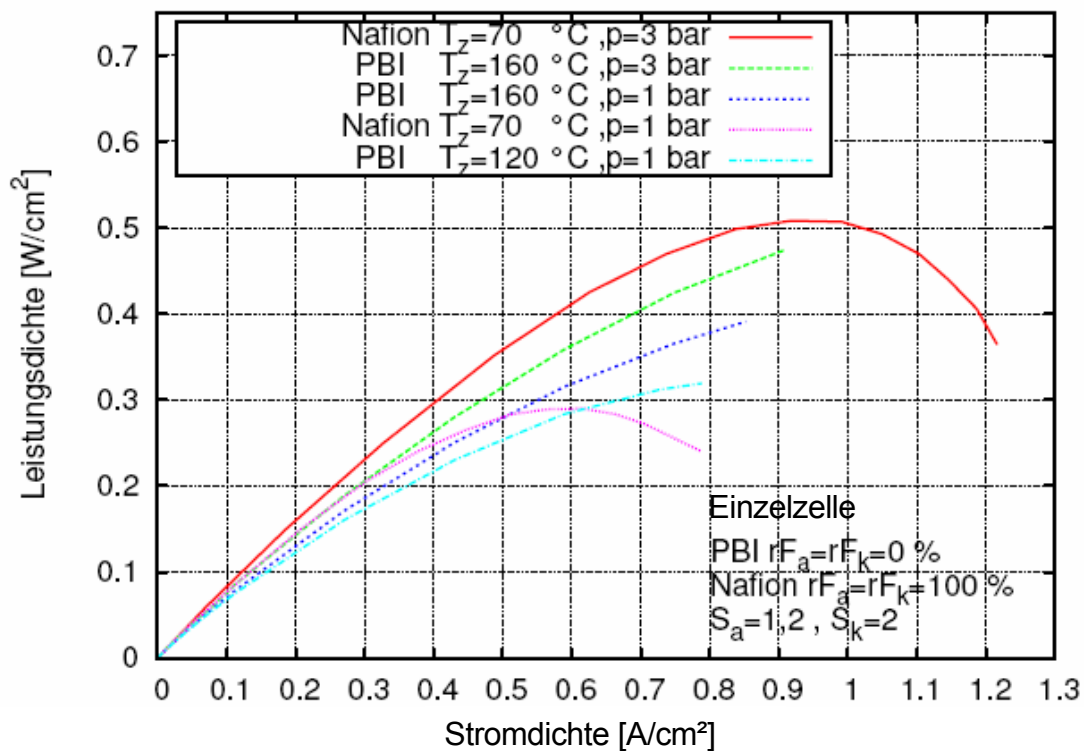


Abbildung 6.4.6-1: Leistungs-dichtekennlinien der PBI-HT-MEA (Zelltemperatur 160 °C – ohne Befeuchtung) und der Nafion®-NT-MEA (Zelltemperatur 70 °C - 100 % symmetrische Befeuchtung) im Vergleich unter Standard-Stöchiometrie-Bedingungen ($S_a = 1.2$ und $S_k = 2$) und symmetrischen Absolutdrücken von 1 – 3 bar.

Die Kennlinien in Abbildung 6.4.6-2 zeigen, dass die Leistungs-dichten der hier untersuchten MEA-Typen in einem vergleichbaren Größenbereich liegen. Unter vergleichbaren Betriebsbedingungen, mit Ausnahme der erhöhten Temperatur und der deaktivierten Befeuchtung bei der PBI-HT-MEA, können mit beiden MEA-Typen nahezu gleiche Leistungs-dichten erreicht werden. Die PBI-HT-MEA erreicht dabei ihr Leistungs-dichte-Maximum erst bei höheren Strom-dichten; bei diesen hohen Strom-dichten wird der Stofftransport bei der Nafion®-NT-MEA durch das Fluten der Zelle behindert. Die Erhöhung des Betriebsdruckes ist bei beiden MEA-Typen eine adäquate Möglichkeit zur Steigerung der Zell-Leistung.

6.5 Ergebnisse der HT-PEM-Stack-Leistungsmessungen

Die in den Abschnitten 6.5.1 – 6.5.2 dargestellten Polarisationskurven und Leistungs-dichtekennlinien wurden mit einem in der Konzernforschung Brennstoffzelle von VW entwickelten HT-PEM-Stack im Rahmen einer Studienarbeit von Kazdal [Kazdal09] am Fachgebiet unter der Betreuung des Autors ermittelt.

6.5.1 Einfluss der Temperatur auf die Stack-Leistung

In Abbildung 6.5.1-1 sind die mit dem VW-HT-PEM-Stack gemessenen Polarisationskurven für Zelltemperaturen von 135 – 175 °C, einer symmetrischen Druckbeaufschlagung von 2 bar (abs.) und Standard-Stöchiometrien ohne Befeuchtung dargestellt:

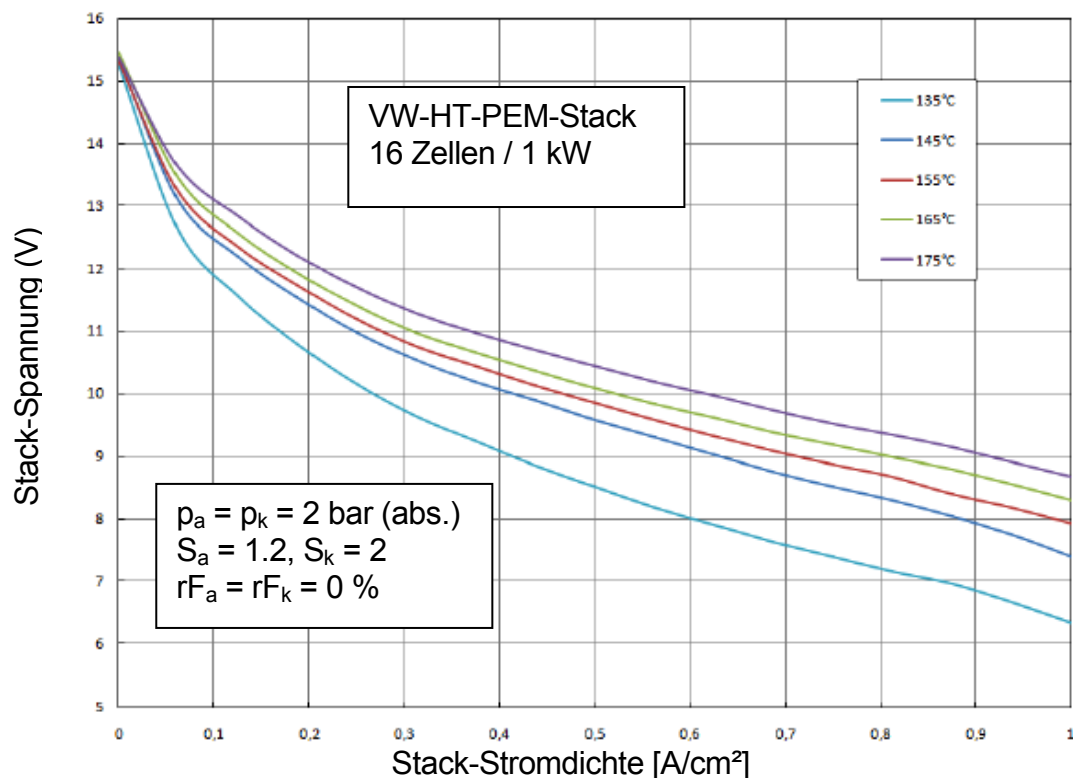


Abbildung 6.5.1-1: Einfluss der Zelltemperatur T_z auf den Verlauf der Polarisationskurve beim VW-HT-PEM-Stack bei symmetrischer Druckbeaufschlagung von 2 bar (abs.) und Standard-Stöchiometrien (ohne Befeuchtung).

Die Kurvenverläufe der Kennlinien in Abbildung 6.5.1-1 zeigen das typische Polarisationskennlinien-Verhalten für eine HT-PEM-Brennstoffzelle: Bis zu einer Stromdichte von 0,2 A/cm² fällt die Stack-Spannung stark ab; dies ist der typische Verlauf im Aktivierungsbereich. Im weiteren Verlauf der Kennlinien, die durch einen nahezu linearen Verlauf gekennzeichnet sind, dominieren Ohmsche Verluste die Strom-Spannungs-Kennlinie. Die typischen Konzentrations- oder Diffusionsüberspannungen, die durch einen starken Abfall der Kennlinie bei hohen Stromstärken gekennzeichnet sind, können beim HT-PEM-Stack nicht beobachtet werden. Durch das nicht vorhandene Produktwasser bilden sich keine Konzentrationsgradienten infolge von Diffusions-Limitierungen aus. In Abbildung 6.5.1-2 sind die entsprechenden Leistungsdichtekennlinien zu den Polarisationskurven aus Abbildung 6.5.1-1 dargestellt:

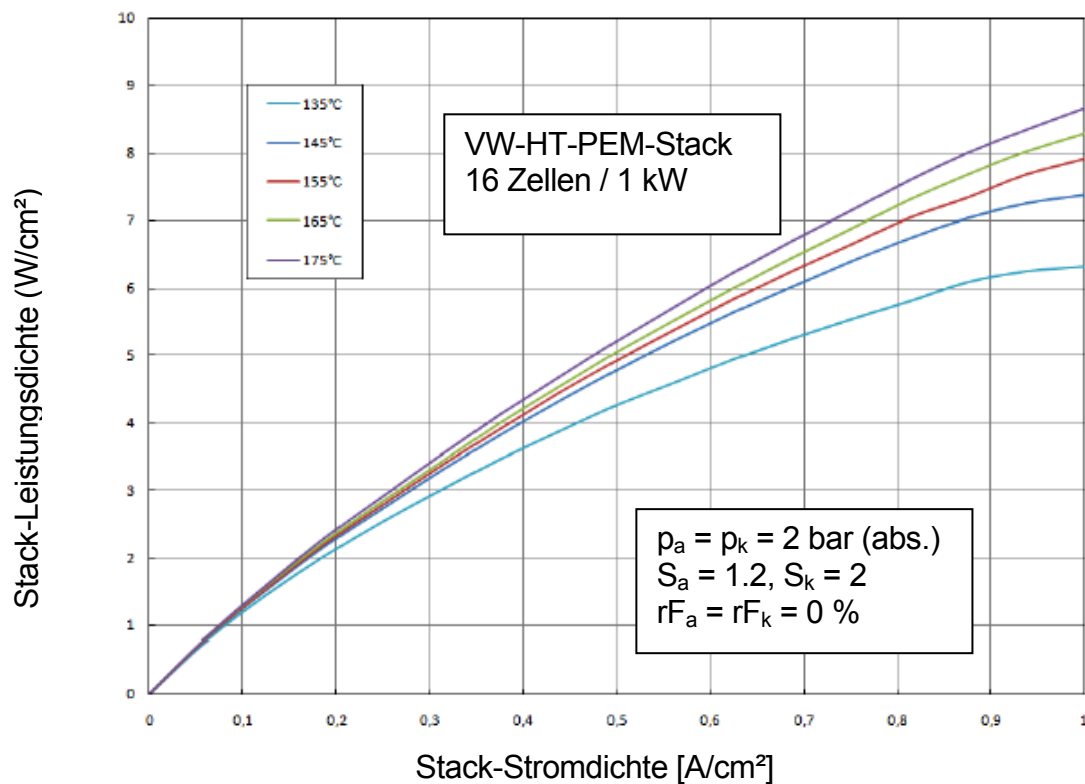


Abbildung 6.5.1-2: Leistungsdichtekennlinien VW-HT-PEM-Stack bei veränderlicher Zelltemperatur, symmetrischer Druckbeaufschlagung von 2 bar (abs.) und Standard-Stöchiometrien (ohne Befeuchtung).

Die maximale Leistung von 1 kW, für die der VW-HT-PEM-Stack eigentlich ausgelegt ist, konnte bei den hier durchgeführten Leistungsmessungen aufgrund eines Defektes an einem der MFCs nicht erreicht werden. Die Messungen wurden deshalb nur bis zu einem maximalen Laststrom von 90 A – entsprechend einer maximalen Stromdichte von 1 A/cm² – durchgeführt. Der Punkt maximaler Leistung (PML) des Stacks wurde aus diesem Grunde nicht erreicht; der PML lässt sich deshalb nur abschätzen. Bei den hier durchgeführten Leistungsmessungen konnte durch eine Temperaturerhöhung von 135 °C auf 175 °C bei der maximalen Stromdichte von 1 A/cm² eine Steigerung der Stack-Leistungsdichte um ca. 27 % erreicht werden. Die Gründe für den Leistungsanstieg mit zunehmender Zelltemperatur wurden bereits in Abschnitt 6.4.1 erläutert.

6.5.2 Einfluss des Druckes auf die Stack-Leistung

In Abbildung 6.5.2-1 sind die mit dem VW-HT-PEM-Stack gemessenen Polarisationskurven bei symmetrischer Druckbeaufschlagung mit Drücken von 1.0 bis 2.5 bar abs. bei einer Zelltemperatur von 165 °C und Standard-Stöchiometrien ohne Befeuchtung dargestellt:

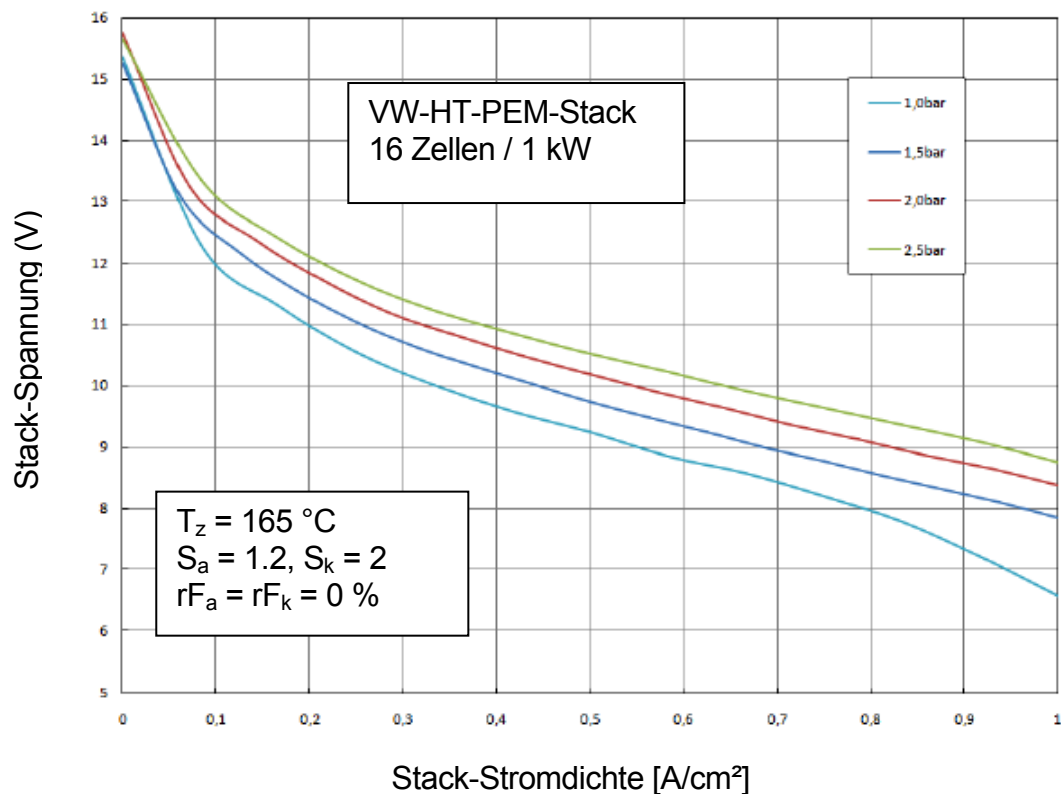


Abbildung 6.5.2-1: Einfluss des Druckes bei symmetrischer Druckbeaufschlagung ($p_a = p_k$) auf den Verlauf der Polarisationskurve beim VW-HT-PEM-Stack bei einer Zelltemperatur von 165 °C und Standard-Stöchiometrien (ohne Befeuchtung).

Die Polarisationskurven in Abbildung 6.5.2-1 zeigen, dass eine Druckerhöhung zu einem Spannungs- und damit zu einem Leistungsanstieg führt. Der Spannungs- bzw. Leistungsgewinn nimmt dabei mit steigendem Druck ab. Bei einer symmetrischen Druckerhöhung von 1 auf 1.5 bar und einer Stromdichte von $0.5\text{ A}/\text{cm}^2$ beträgt der Spannungsgewinn ca. 485 mV, während bei einer weiteren Druckerhöhung von 1.5 auf 2 bar der Spannungszuwachs nur noch ca. 440 mV beträgt. Wird der Druck noch weiter auf 2.5 bar erhöht, ist nur noch ein Spannungszuwachs von ca. 351 mV zu beobachten. Die Gründe für den Spannungszugewinn mit steigendem Druck wurden bereits in Abschnitt 6.4.2 erläutert.

In Abbildung 6.5.2-2 sind die entsprechenden Leistungsdichtekennlinien zu den Polarisationskurven aus Abbildung 6.5.2-1 dargestellt. Auch in dieser Versuchsreihe konnte aus den vorgenannten Gründen der PML nicht erreicht werden.

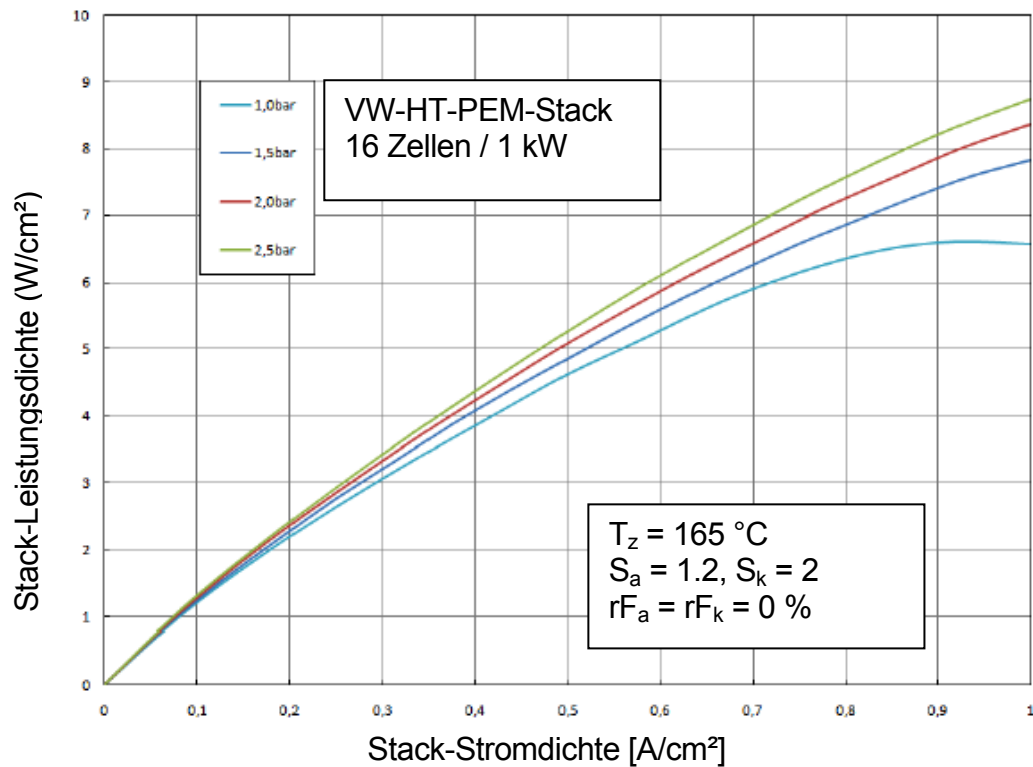


Abbildung 6.5.2-2: Leistungsdichtekennlinien VW-HT-PEM-Stack bei veränderlicher symmetrischer Druckbeaufschlagung ($p_a = p_k$), einer konstanten Zelltemperatur von 165 °C und Standard-Stöchiometrien (ohne Befeuchtung).

6.5.3 Einfluss der Anoden-Stöchiometrie auf die Stack-Leistung

In Abbildung 6.5.3-1 sind die mit dem VW-HT-PEM-Stack gemessenen Polarisationskurven bei veränderlicher Anoden-Stöchiometrie (1.1 – 1.4), konstanter Kathoden-Stöchiometrie von 2, einem symmetrischen Druck von 2.5 bar und einer Zelltemperatur von 165 °C (ohne Befeuchtung) dargestellt.

Erwartungsgemäß zeigen sich hier keine bzw. nur sehr geringe Veränderungen der Polarisationskurven mit steigender Anoden-Stöchiometrie. Eine Erhöhung der Anoden-Stöchiometrie verschlechtert lediglich den Brennstoffnutzungsgrad, da mehr Wasserstoff verbraucht wird, als für eine stöchiometrische Umsetzung erforderlich ist. Diese Versuchreihe liefert keine neuen Erkenntnisse; es zeigt sich lediglich der hohe Grad der Reproduzierbarkeit und Messgenauigkeit des Brennstoffzellen-Prüfstandes. Auf eine Darstellung der entsprechenden Leistungsdichtekennlinien wird hier verzichtet.

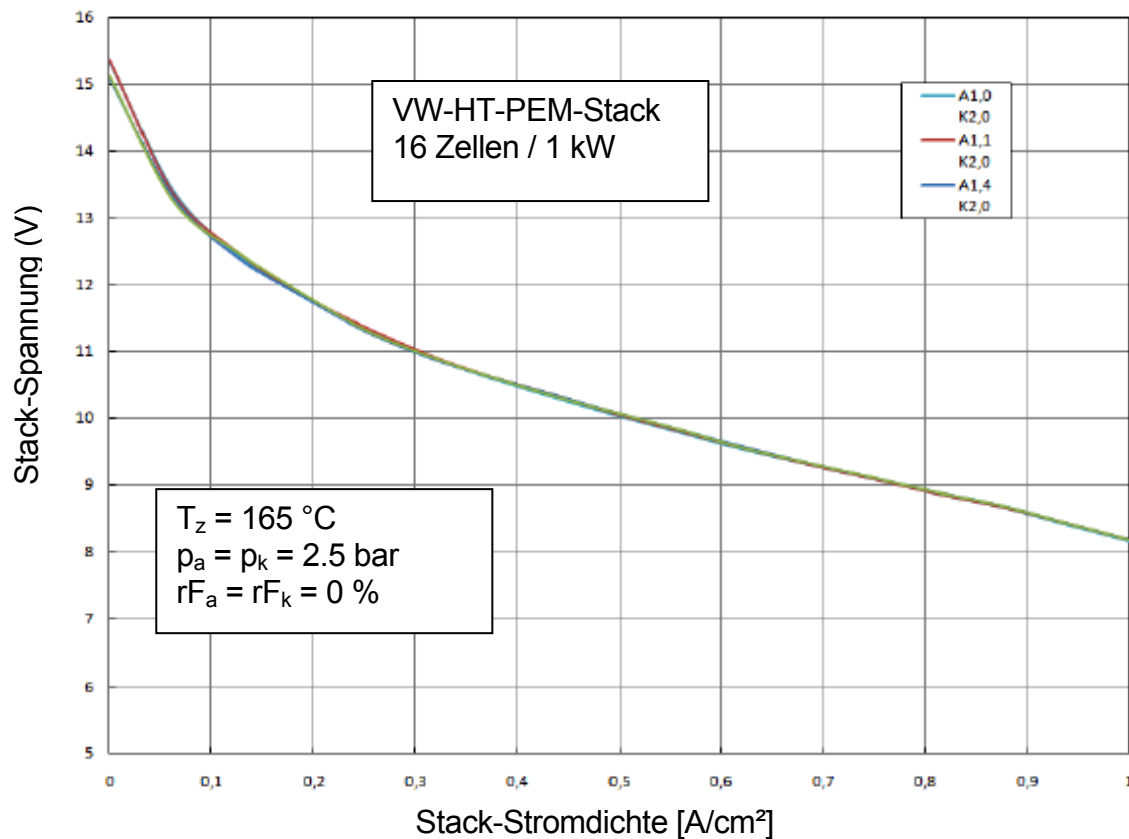


Abbildung 6.5.3-1: Einfluss der Anoden-Stöchiometrie (A) auf den Verlauf der Polarisationskurve beim VW-HT-PEM-Stack bei konstanter Kathoden-Stöchiometrie ($K = 2.0$) und einer Zelltemperatur von 165 °C (ohne Befeuchtung).

6.5.4 Bestimmung von stationären Stack-Betriebspunkten

Während des Betriebs wird relativ viel Energie zum Temperieren des Brennstoffzellen-Stapels benötigt. Es ist deshalb sinnvoll, die Leistungsmessungen am Stapel bzw. Stack in einem Betriebspunkt durchzuführen, in dem er gerade soviel Abwärme produziert, wie zum Aufrechterhalten der Betriebstemperatur benötigt wird. Ein weiterer Teil der experimentellen Untersuchungen am VW-HT-PEM-Stack bestand deshalb in der Bestimmung von stationären Betriebspunkten, in denen sich der Brennstoffzellen-Stapel durch die Abwärme selbst auf Betriebstemperatur von ca. 165 °C hält. Dabei wurden einige Versuchsparameter von VW vorgegeben, die während der Leistungsmessungen nicht verändert wurden. Nachdem der Stack seinen Betriebszustand bei 165 °C und 2.5 bar erreicht hatte, wurde er mit einer definierter elektrischen Last beaufschlagt und von der externen Beheizungs Vorrichtung getrennt. Da die im Brennstoffzellen-Stapel ablaufenden temperaturabhängigen elektrochemischen Reaktionen selbst auch Einfluss auf die Temperatur haben, waren Haltezeiten von bis zu mehreren Stunden notwendig, um den

stationären Zustand zu finden. Bei diesen Versuchen, die alle im unteren Drittel des Stack-Leistungsspektrums durchgeführt wurden, wurde der Stack irreversibel beschädigt. Weitere Messungen lieferten dann keine brauchbaren Ergebnisse mehr.

In Abbildung 6.5.4-1 ist ein Ausschnitt des Versuchsprotokolls zur Bestimmung des stationären Stack-Betriebspunktes bei einer Stromstärke von 30 A dargestellt. Der Stapel befindet sich in diesem Betriebszustand mit einer elektrischen Leistung von ca. 313 W und einer Temperatur von 134.5 °C im Gleichgewicht mit den zu-, abgeführten und generierten Wärmeströmen. Tabelle 6.4.5-1 gibt Aufschluss über weitere Parameter des stationären Arbeitspunktes für Stromstärken von 30 A, 40 A und 45 A.

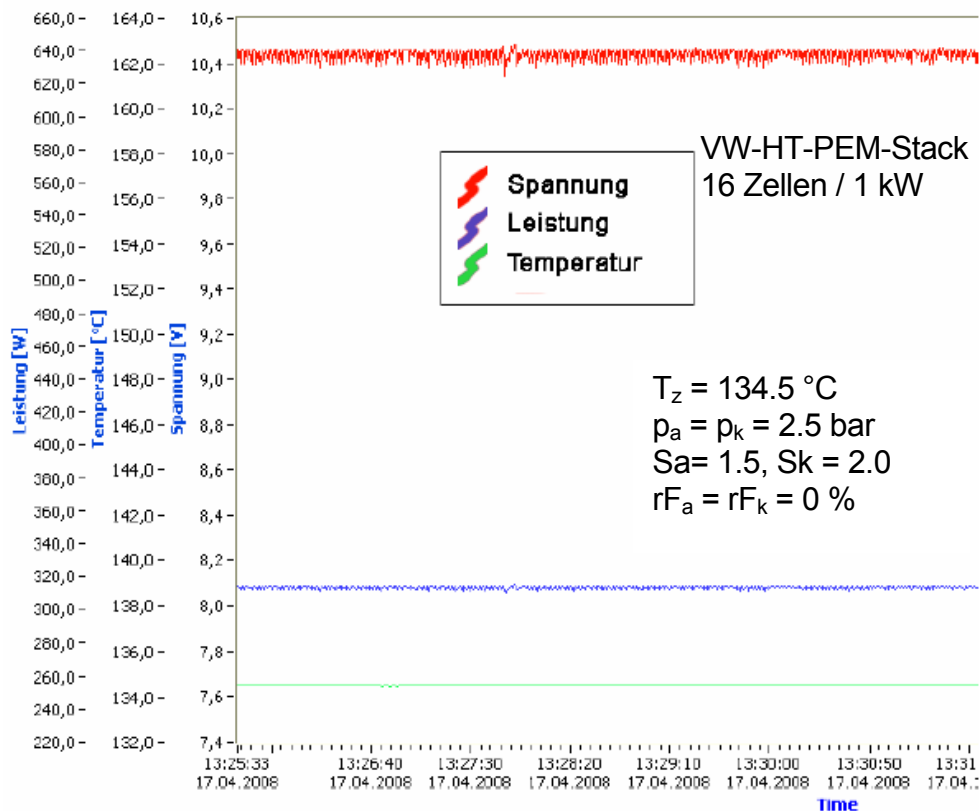


Abbildung 6.5.4-1: Ausschnitt aus dem Versuchsprotokoll zur Bestimmung des stationären Betriebspunktes beim VW-HT-PEM-Stack bei einer Stromstärke von 30 A, einer Anoden-Stöchiometrie von 1.5, einer Kathoden-Stöchiometrie von 2.0, einem symmetrischen Druck von 2.5 bar und einer Temperatur von 134.5 °C

Wie bereits erwähnt, kam es auf Grund der langen Haltezeiten mit hoher elektrischer Belastung bei den Versuchen zur Bestimmung der stationären Arbeitspunkte zu einer Undichtigkeit in den im Stack integrierten Thermoölleitungen. Diese Undichtigkeit machte sich durch Schwankungen in der Polarisations-

sationskurve bemerkbar. Ein nachfolgender Dichtigkeitstest, bei dem der Stack mit Stickstoff gespült wurde, während er auf den Betriebsdruck von 2,5 bar gebracht wurde, zeigte dann einen rapiden Druckverlust auf Anoden- und auch auf Kathodenseite. Bei dem Versuch die Undichtigkeitsstelle mittels Wasserstoffsensoren zu finden, wurde eine lokale Überschreitung der unteren Explosionsgrenze festgestellt. Durch den nachlassenden Verschraubungs-Anspresdruck drang Thermoöl aus den dafür vorgesehenen Kanälen in die Gasverteilerschichten. Dieser Schaden war mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht mehr zu reparieren. Daraufhin wurden alle weiteren Versuche sofort abgebrochen.

Tabelle 6.5.4-1: Versuchsparameter zur Bestimmung von stationären Betriebspunkten beim VW-HT-PEM-

Stack bei Stromstärken von 30 A, 40 A und 45 A, einer Anoden-Stöchiometrie von 1.5, einer Kathoden-Stöchiometrie von 2.0 und einem symmetrischen Druck von 2.5 bar.

Stack-Stromlast	30 A	40 A	45 A
Stack-Leistung	313.7 W	428.4 W	479.6 W
Stack-Spannung	10.4 V	10.7 V	10.66 V
Stack-Temperatur	134.5 °C	159.5 °C	166.5 °C
Raumtemperatur	25 °C	25 °C	25 °C
Symmetrischer Stack-Druck	2.5 bar abs.	2.5 bar abs.	2.5 bar abs.
Anoden-Stöchiometrie	1.5	1.5	1.5
Kathoden-Stöchiometrie	2.0	2.0	2.0
Wasserstoff-Norm-Volumenstrom	5.05 Nl/min	6.70 Nl/min	7.54 Nl/min
Luft-Norm-Volumenstrom	15.98 Nl/min	21.28 Nl/min	23.95 Nl/min

Es wurden drei stationäre Arbeits- bzw. Betriebspunkte ermittelt, in denen sich die von der Brennstoffzelle generierte Abwärme mit den zu- und abfließenden Wärmeströmen im Gleichgewicht befindet. Die Betriebstemperatur wird dabei vom Brennstoffzellen-Stapel selbst gehalten, ohne dass eine externe Beheizung erforderlich ist. Leider konnte auf Grund eines technischen Defektes am Stack kein weiterer Arbeitspunkt ermittelt werden. Auf Grundlage von nur drei Messpunkten konnte das eigentliche Ziel, die experimentelle Bestimmung eines funktionalen Zusammenhangs zwischen der Stack-Temperatur und der Stack-Leistung bei unterschiedlichen Stromlasten, nicht erreicht werden. In Abbildung 6.5.4-2 sind die ermittelten Arbeitspunkte in Abhängigkeit von Stack-Temperatur und Stack-Leistung aufgetragen. Es lässt sich ein lineares Verhalten beobachten. Allerdings ist bei einem so geringen Datenbestand keine fundierte Aussage möglich; dafür bedarf es weiterer Messungen. Im Zuge dieser Mes-

sungen wäre es sinnvoll, ein Elektroimpedanzspektroskop (EIS) zu verwenden. Mit Hilfe eines EIS können detaillierte Kenntnisse über das Diffusions- und Leitfähigkeitsverhalten des Stacks und über die Ionenleitfähigkeit der MEA gewonnen werden.

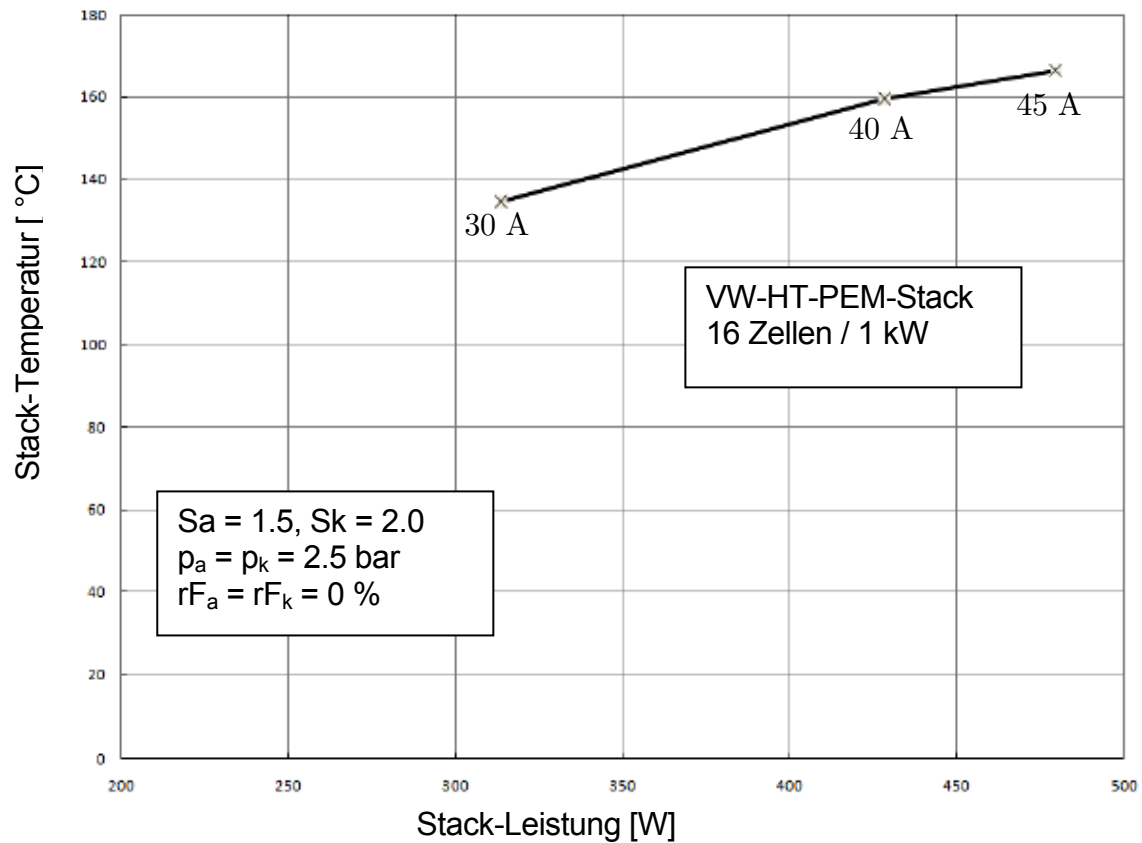


Abbildung 6.5.4-2: Stationäre Stack-Leistung beim VW-HT-PEM-Stack in Abhängigkeit der Stack-Temperatur und Stromlasten von 30, 40 und 45 A bei konstanter Anoden- ($S_a = 1.5$) und Kathoden-Stöchiometrie ($S_k = 2.0$) und symmetrischem Druck von 2.5 bar abs. (ohne Befeuchtung).

7 Modellierung und numerische Simulation einer HT-PEM-Einzelzelle

Die physikalisch-chemischen Vorgänge innerhalb einer Brennstoffzelle, insbesondere die in den Kapiteln 4 und 5 beschriebenen elektrochemischen Reaktionen und die Abläufe des Ladungs- und Stofftransports, sind sehr komplex. Es ist deshalb sowohl aus physikalisch-chemischen als auch aus ökonomischen Gründen erforderlich, diese Vorgänge mit entsprechenden Computerprogrammen zu modellieren und zu simulieren. Eine alleinige experimentelle Untersuchung dieser Zusammenhänge wäre mit einem unverhältnismäßig hohen zeitlichen und kostenintensiven Aufwand verbunden. Auf experimentelle Untersuchungen kann jedoch nicht verzichtet werden, deren Resultate müssen zum einen in die Computerprogramme integriert werden und zum anderen sind sie ein unverzichtbares Evaluationsinstrument zur Überprüfung der Simulationsmodelle.

Die prinzipielle Vorgehensweise bei der Modellierung und Simulation beinhaltet im ersten Schritt die mathematische Modellbildung, die die physikalisch-chemischen Vorgänge in der Brennstoffzelle unter Verwendung von Erhaltungssätzen und Stoffgesetzen möglichst realitätsnah abbilden soll. Dabei ist zunächst zu überprüfen, ob das mathematische Modell die tatsächlichen Verhältnisse korrekt wiedergibt; d. h. ob überhaupt eine Lösung existiert und ob diese Lösung eindeutig ist. Diese Überprüfung schließt eine Modellvalidierung mit ein, bei der überprüft werden muss, ob die mittels Computersimulation berechneten Daten mit Messdaten aus experimentellen Untersuchungen übereinstimmen [JunLan01]. Die Modellgenauigkeit hängt dabei in entscheidender Weise von korrekten Annahmen, Eigenschaften und anderen numerischen Eingabeparametern ab, die bei der Aufstellung der mathematischen Gleichungen verwendet werden. Wenn der numerischen Berechnung kein adäquates Modell zugrunde liegt, kann auch ein noch so genaues numerisches Verfahren keine sinnvollen Ergebnisse liefern [Schäfer99].

Die Modellbildung bzw. Modellierung resultiert in der Regel neben den algebraischen Gleichungen in Systemen von Differential- und/oder Integralgleichungen, die nur mit einem geeigneten numerischen Simulationsprogramm zu lösen sind. Die Implementierung des Modells erfordert somit eine geeignete numerische Simulations-Software, die das mathematische Modell durch ein geeignetes diskretes Problem approximiert. Dabei müssen die zu berechnenden Größen aus einer kontinuierlichen Menge mit unendlich vielen Elementen bzw. Daten durch eine diskrete (endliche) Anzahl von Werten angenähert werden. Dieser Prozess beinhaltet die Diskretisierung des Problemgebiets und der verwendeten mathematischen Gleichungen, bei dem das kontinuierliche Gebiet (in Raum und Zeit) durch eine endliche An-

zahl von Teilgebieten approximiert wird, in denen dann für die unbekannten Variablen numerische Werte bestimmt werden. Die Berechnung dieser numerischen Werte erfolgt durch die Diskretisierung der verwendeten Gleichungen. Für die Diskretisierung stehen verschiedene Verfahren, wie die Finite-Differenzen-Methode (FDM), die Finite-Volmen-Methode (FVM), die Finite-Elemente-Methode (FEM) und andere Randelemente-Methoden zur Verfügung. In der Praxis werden vorwiegend die FEM im strukturmechanischen Bereich und die FVM im strömungsmechanischen Bereich eingesetzt [SchäfVo03, SchäfÜb03].

Auf Grund der wichtigen Bedeutung der Modellierung und Simulation bei der konstruktiven Gestaltung und der Entwicklung einer Brennstoffzelle werden Modellierungs- und Simulations-Werkzeuge relativ früh im Brennstoffzellen-Entwicklungsprozess eingesetzt. In Abbildung 7-1 ist das Fließbild eines typischen Brennstoffzellen-Entwicklungsprozesses dargestellt. Der Entwicklungsprozess beginnt dabei mit einem typischen Satz von Anforderungen, der u. a. Leistungs- und Energiebedarf, Umgebungs- und Betriebsbedingungen, Größen- und Volumen-Limitierungen und Sicherheits-Spezifikationen beinhaltet. Verbunden mit diesen Anforderungen sind Kenntnisse über Materialien, Prozesse und Material-Interaktionen notwendig, um eine Einzel-Brennstoffzelle oder einen Brennstoffzellen-Stapel optimal zu konstruieren. Unter Beachtung dieser Anforderungen und Kenntnisse können jetzt verschiedene Design-Varianten erstellt werden, die mit den entsprechenden Modellierungs- und Simulations-Programmen bearbeitet werden können. Bei dieser Modellierung und Simulation soll dann das optimale Brennstoffzellen-Design ermittelt werden. Anschließend erfolgt die Herstellung eines Prototyps, der entsprechenden Tests und Diagnostik-Prüfungen unterzogen wird. Sind die Test-Resultate nicht zufriedenstellend, kann die Brennstoffzellen-Konstruktion jederzeit geändert werden und die Modellierungs- und Simulations-Prozedur wird von neuem durchlaufen. Dieser iterative Prozess kann unter Umständen durch zu stringente Anforderungen oder mangelhafte Modellierungsfähigkeiten sehr zeitaufwändig werden [Barbir05].

Eine erfolgreiche Brennstoffzellen-Modellierung erfordert dabei ein robustes und akkurates Modell, das relativ schnell brauchbare Berechnungsergebnisse zur Verfügung stellen kann. Dies bedeutet vor allem die Fähigkeit, die Brennstoffzellen-Leistung bzw. –Spannung in Abhängigkeit von den wichtigsten Betriebsparametern wie Temperatur, Druck, Befeuchtungsgrad, Stöchiometrie und Edukt- und Produkt-Konzentration mit hinreichender Genauigkeit vorherzusagen. Dabei muss das Modell nicht die Absolutwerte aller physikalischen Phänomene, die zu jedem beliebigem Zeitpunkt an jedem beliebigen Ort modelliert werden, akkurat berechnen, sondern das Modell muss in der Lage sein, Trends mit entsprechender Genauigkeit vorherzusagen; d.h. die Veränderung eines Parameters sollte entweder in kei-

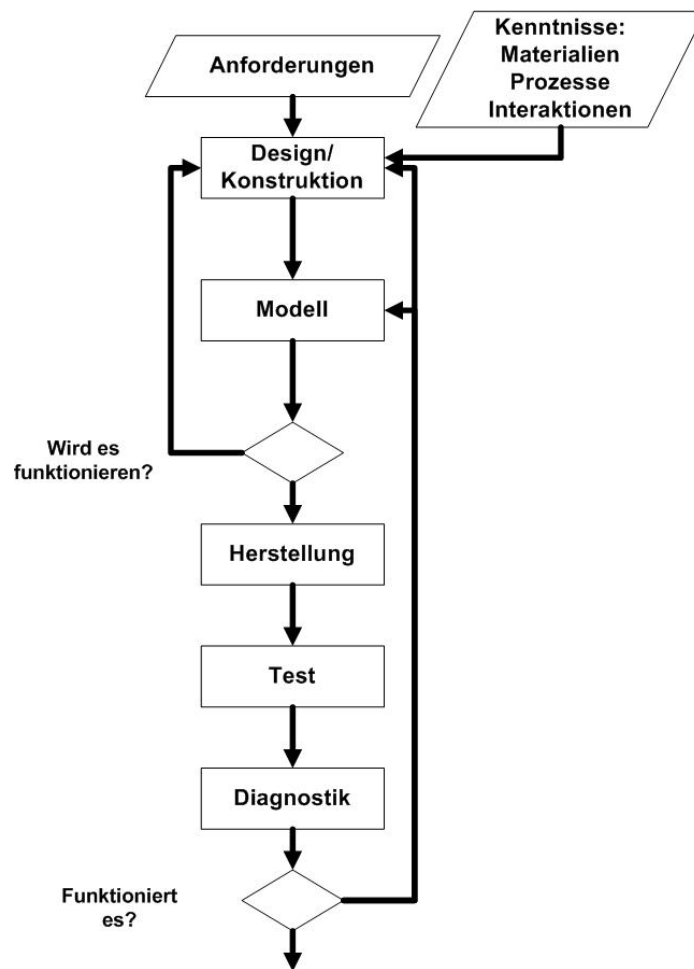


Abbildung 7-1: Modellierung und Diagnostik beim Brennstoffzellen-Entwicklungsprozess [Barbir05]

ner, einer geringen, einer moderaten oder einer signifikanten Erhöhung oder Abnahme des Wertes eines anderen Parameters resultieren. Die verwendeten mathematischen Berechnungsgleichungen sollten dabei die physikalisch-chemischen Phänomene möglichst genau wiedergeben und sie sollten auch in der Lage sein, die Modellierungs-Resultate an die experimentellen Daten anzupassen. Korrekte Annahmen leisten dabei einen wichtigen Beitrag zur Modellgenauigkeit [Barbir05, Gurau+98].

Das in dieser Arbeit entwickelte Brennstoffzellen-Modell ist ein zweidimensionales (2D), stationäres Modell für eine HT-PEM-Einzelzelle, das in erster Linie die charakteristische Spannungs-Stromdichte und damit die Leistungsdichte-Kennlinie in Abhängigkeit von den wichtigsten Betriebsparametern Zelltemperatur, Anoden- und Kathodendruck und Kathoden-Stöchiometrie beschreiben soll. Eine entscheidende Vereinfachung des hier entwickelten Modells liegt dabei in der Reduktion der 3D- auf eine 2D-Simulations-Geometrie. Das 2D-Modell, das aus einer Schnittebene der 3D-Geometrie resultiert (siehe Abbildung 7.1-2), beinhaltet alle für die Modellierung und Simulation erforderlichen Gebiete der Brenn-

stoffzelle. Durch die Verwendung der wesentlich einfacheren 2D-Geometrie lassen sich die Anzahl der Variablen und Freiheitsgrade und damit der erforderliche numerische Aufwand erheblich reduzieren, ohne eine qualitative Einschränkung bei der Zielvorgabe der Modellierung in Kauf nehmen zu müssen. Bei der Modellierung sind in den meisten Fällen gewisse Vereinfachungen des Ausgangsproblems möglich bzw. sogar erforderlich; *Modellieren heißt clever Vereinfachen* [JunLan01]. Bei der Modellierung sollte der folgende Grundsatz gelten: *So einfach wie möglich und so komplex wie nötig* [Schäfer99]! Weiterhin ist das Brennstoffzellen-Modell modular aufgebaut; d. h. den einzelnen Schichten der Brennstoffzelle (siehe Abbildung 7.1-5) werden Gebiete zugeordnet, deren physikalisch-chemischen Eigenschaften mit entsprechenden Anwendungs-Modulen der Simulations-Software modelliert werden. Wie in Abschnitt 1.2 bereits erwähnt, wurde die FEM-Software COMSOL als geeignetes Simulationspaket dafür identifiziert. Die einzelnen Module werden dann zu einem Gesamtsystem verkoppelt (multiphysikalische Modellierung) und mittels FEM numerisch gelöst (siehe Erläuterungen zur FEM im Anhang A.3.3).

7.1 Modell-Geometrie und Berechnungsgebiet

Abbildung 7.1-1 zeigt die Gasverteilerstruktur und die Fünfschicht-MEA der in den Versuchen verwendeten Einzel-Brennstoffzelle als 3D-CAD-Zeichnung; die Gasverteilerstruktur ist dabei als Negativ-Volumen dargestellt. Grundlage für die Erstellung dieser isometrischen Darstellung der Einzelzelle ist die Einzelteil-Zeichnung in Abbildung 3.2-1 und die Fotografien in Abbildung 6.2. Um eine detailliertere Ansichtsmöglichkeit zu erhalten, ist in Abbildung 7.1-2 ein Ausschnitt der Einzelzelle als vergrößerte Einzelheit dargestellt. Die 2D-Schnittebene verläuft dabei in der Mitte entlang der Gaskanäle auf Anoden- und Kathodenseite. Wie in Abschnitt 3.2.4 erwähnt, hat die Gasverteilerstruktur der hier verwendeten Einzelzelle ein Serpentin kanal-Strömungsmuster mit zwei parallel verlaufenden Gaskanälen auf der Anoden- und drei parallel verlaufenden Gaskanälen auf der Kathodenseite. Die durch die MEA voneinander getrennten Gaskanäle, die auf Anoden- und Kathodenseite die gleiche Breite haben, liegen sich dabei immer direkt gegenüber. Eine entlang eines Gaskanals senkrecht zur MEA liegende Schnittebene ist auch immer an der gleichen Stelle des gegenüberliegenden Gaskanals positioniert. In den Abbildungen 7.1.3 und 7.1.4 wird dieser geometrische Sachverhalt deutlicher. Man erkennt, dass die entlang des Gaskanals führende senkrechte Schnittebene (x-z-Ebene) an der gleichen Stelle des gegenüberliegenden Gaskanals angeordnet ist. Die aus dieser Schnittebene resultierende 2D-Geometrie ist in Abbildung 7.1-5 dargestellt [Wang+06, CheMun07].

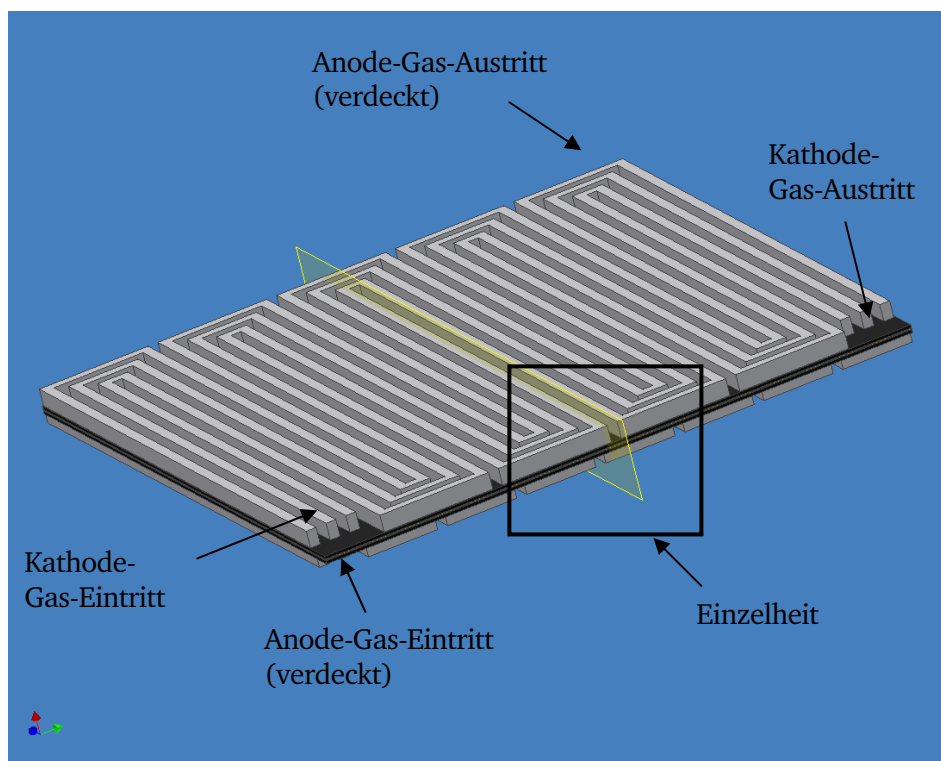


Abbildung 7.1-1: 3D-Geometrie der verwendeten Einzel-Brennstoffzelle – Gasverteilerstruktur als Negativ-Volumen dargestellt.

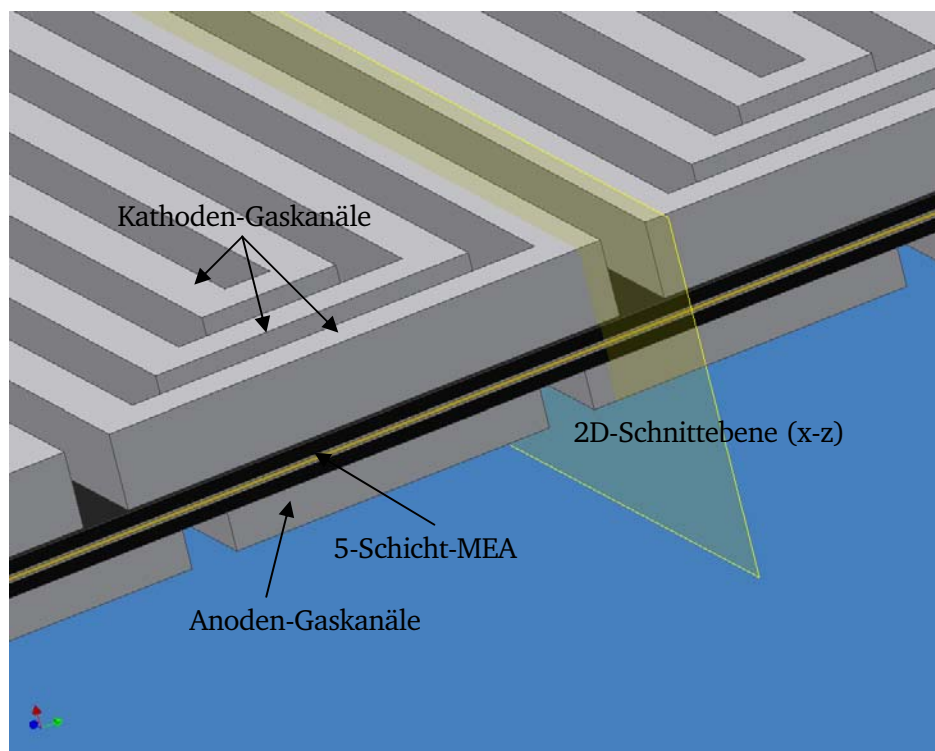


Abbildung 7.1-2: 3D-Geometrie der verwendeten Einzel-Brennstoffzelle – Einzelheit zu Abbildung 7.1-1

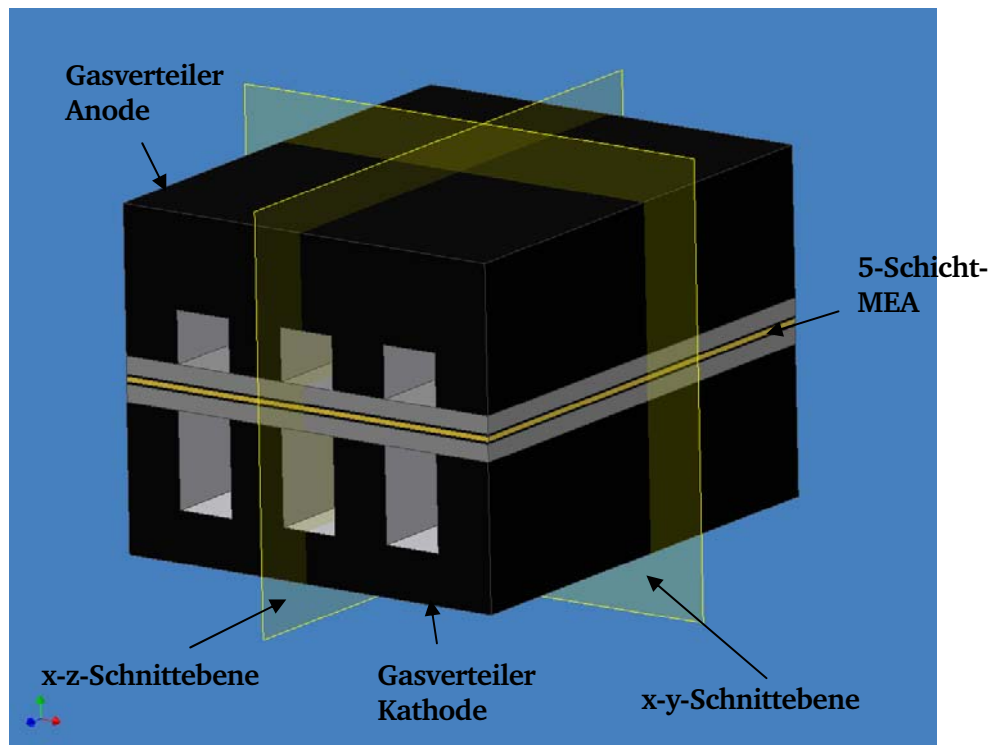


Abbildung 7.1-3: 3D-Geometrie der verwendeten Einzel-Brennstoffzelle –Detail-Ausschnitt mit 3 Anoden- und Kathoden-Gas-Kanälen, 5-Schicht-MEA und Schnittebenen

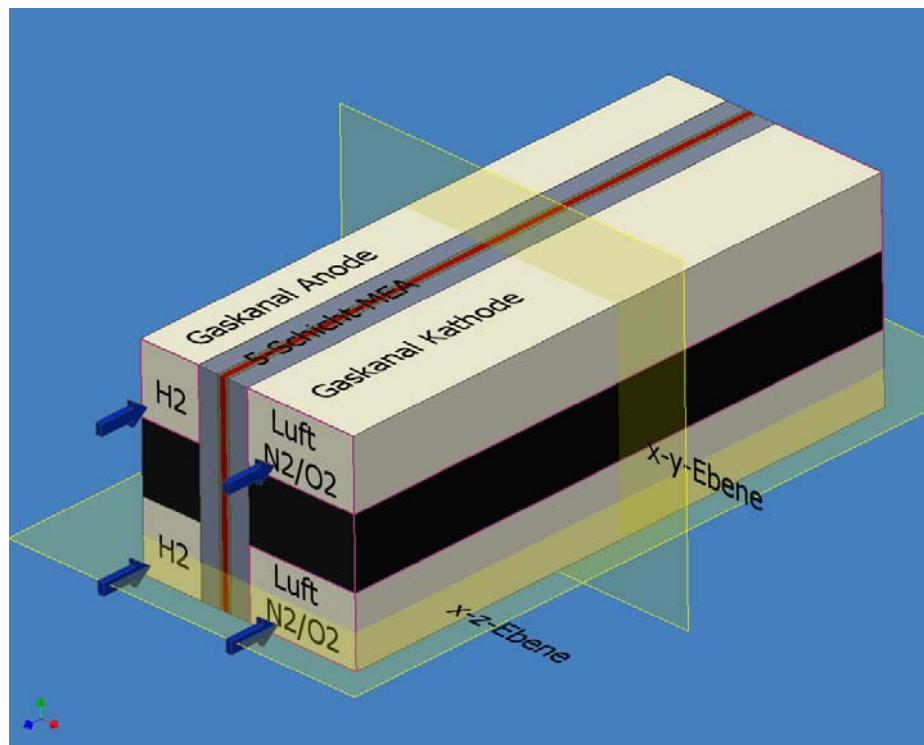


Abbildung 7.1-4: 3D-Geometrie der verwendeten Einzel-Brennstoffzelle – Detail-Ausschnitt mit 2 Anoden- und Kathoden-Gas-Kanälen (Negativ-Volumen), 5-Schicht-MEA und Schnittebenen

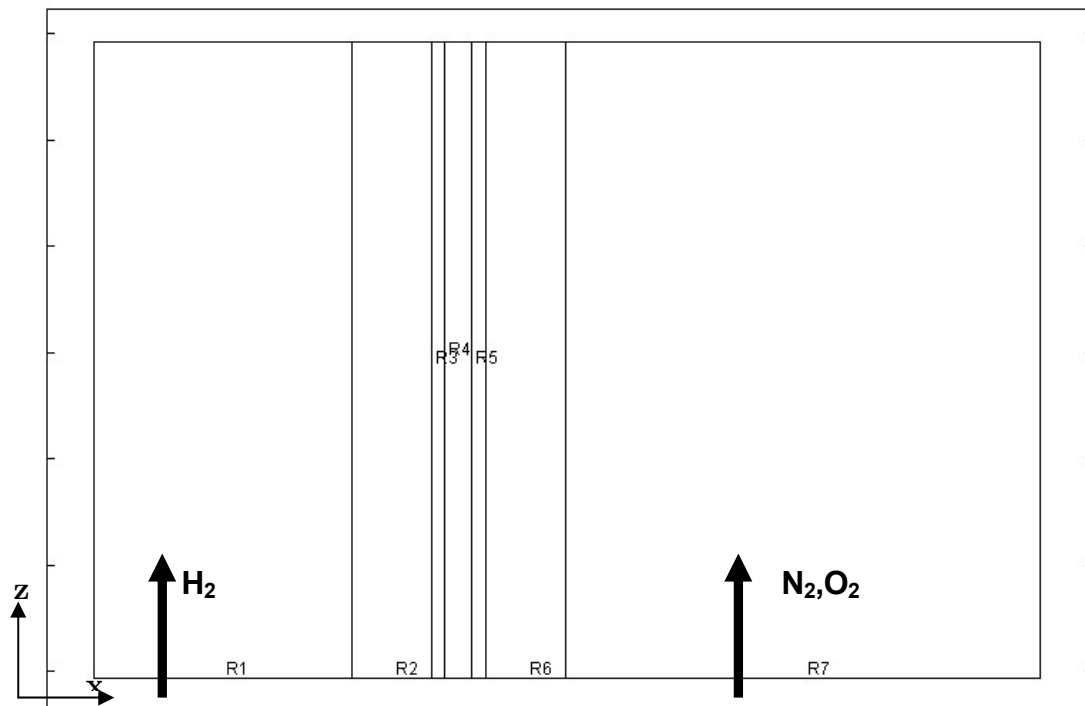


Abbildung 7.1-5: 2D-Geometrie (x-z-Schnittebene aus Abbildung 7.1-3 bzw. 7.1-4) der verwendeten Einzel-Brennstoffzelle als Rechengebiet für die Simulationsrechnungen: R1: Gaskanal Anode, R2: Gasdiffusions-Schicht-Anode, R3: Katalytische Schicht Anode, R4: PBI/ H_3PO_4 -Membran, R5: Katalytische Schicht Kathode, R6: Gasdiffusions-Schicht Kathode und R7: Gaskanal Kathode (Darstellung nicht maßstäblich – z-Achse stark gestaucht!).

In Abbildung 7.1-5 ist die aus der x-z-Schnittebene der 3D-Geometrie entlang des Gaskanals (Abbildungen 7.1-3 und 7.1-4) resultierende 2D-Geometrie dargestellt, die als Rechengebiet für die numerischen Simulationsrechnungen dient. Diese relativ einfache 2D-Geometrie wurde direkt mit dem CAD-Tool der verwendeten Simulations-Software COMSOL 3.5 erzeugt. Die Simulationsrechnung wurde dabei nicht über die gesamte Länge der Gaskanäle und der dazugehörigen Schichten durchgeführt, sondern nur über eine Teilkanallänge von 60 mm, was in etwa der Länge eines geraden Kanalabschnitts entspricht; dieser Längenparameter kann jederzeit variiert werden. Das für die Simulationsrechnungen verwendete zweidimensionale Geometriemodell der HT-PEM-Einzel-Brennstoffzelle besteht dabei aus sieben Schichten und umfasst die Membran (R4 – Dicke $110\ \mu\text{m}$), die daran angrenzenden katalytischen Schichten der Anode (R3 – Dicke: $50\ \mu\text{m}$) und der Kathode (R5 – Dicke: $60\ \mu\text{m}$), die Diffusionsschichten der Anode (R2 – Dicke: $340\ \mu\text{m}$) und Kathode (R6 – Dicke: $340\ \mu\text{m}$) und die beiden Gaskanäle der Anode (R1 – Höhe: 1.07 mm) und der Kathode (R7 – Höhe 1.96 mm). Bei der Simulationsrechnung wird dabei jede dieser Schichten ein eigenes Gebiet mit Rändern zugeordnet. Der

Aufbau und die Funktion der einzelnen Schichten bzw. Gebiete wurden in Kapitel 3.2 eingehend beschrieben. Die Dicke der einzelnen Schichten R1 – R7 wurde dabei geschätzt bzw. Literaturquellen entnommen [CheMun07, CheddieD06, Siegel+07], da der Hersteller der PBI-MEA (BASF Fuel Cells) keine bzw. nur sehr ungenaue Angaben dazu machen konnte.

7.2 Modell-Annahmen

Um den numerischen Rechenaufwand zu reduzieren, wurden folgende vereinfachende Annahmen bei der Modell-Entwicklung gemacht [CheMuna05, CheMun07]:

- Stationäre Betriebsbedingungen,
- alle Reaktionskomponenten, einschließlich des Wassers, nehmen ausschließlich im gasförmigen Zustand an der Reaktion teil
- ausschließlich laminare Strömung in den Gaskanälen,
- ideales Verhalten der Gase und Gasgemische,
- alle elektrochemischen Reaktionen finden in der Gasphase statt,
- die Gasdiffusionsschichten werden als isotrop und makro-homogen betrachtet und
- die PBI/H₃PO₄-Membran ist für Gas- und Flüssigkeitsströmungen undurchlässig; d. h. nur Protonen werden über die Membran transportiert.

7.3 Allgemeine Bilanzgleichungen

Die mathematischen Gleichungen des Modells basieren auf den grundlegenden Bilanzgleichungen für Masse, Impuls und Energie eines Körpers; diese Bilanzgleichungen basieren auf den fundamentalen Erhaltungsgleichungen der Kontinuumsmechanik. Die abhängigen Variablen Φ der verwendeten Differentialgleichungen, die das Erhaltungsprinzip ausdrücken, sind dabei gewöhnlich spezifische Eigenschaften bzw. Zustandsgrößen (z. B. Massenanteil, spezifische Enthalpie, Geschwindigkeit, etc.), die auf die Einheitsmasse bezogen sind. Die einzelnen Terme in den Differentialgleichungen dieses Typs bezeichnen dabei Einflüsse auf Basis eines Einheits-Kontrollvolumens [Patank80].

Unter der Annahme, dass J den Fluss einer typischen abhängigen Variablen bzw. Zustandsgröße Φ darstellt, kann die allgemeine Bilanzgleichung am differentiellen Bilanzelement bzw. Einheits-Kontrollvolumen (Abbildung 7.3-1) hergeleitet werden:

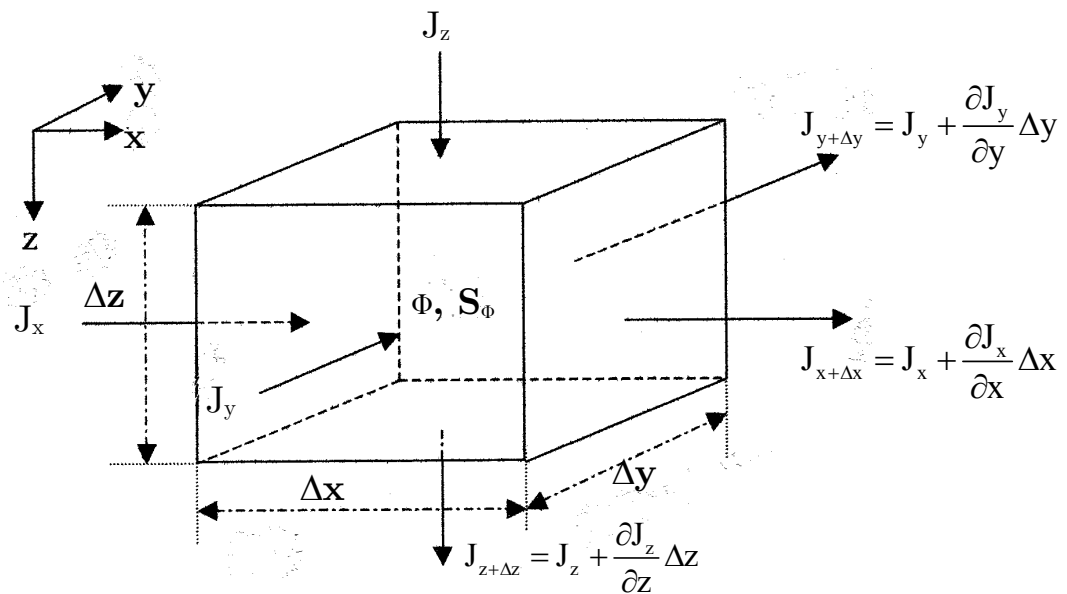


Abbildung 7.3-1: Differentielles Bilanzelement bzw. Einheits-Kontrollvolumen: J_x, J_y, J_z : Flüsse,
 Φ : Abhängige Variable bzw. spezifische Eigenschaft, S_Φ : Wandlungs- bzw. Quellterm
 [Patank80, Baum+06, Mai03,].

Für ein würfelförmiges differentielles Einheits-Kontrollvolumen (KV) gilt dann für den Netto-Fluss pro Volumeneinheit (NFpV) [Patank80, Baum+06]:

$$\begin{aligned}
 \text{NFpV} &= (J_x + \frac{\partial J_x}{\partial x} \Delta x - J_x) \cdot \Delta y \Delta z + (J_y + \frac{\partial J_y}{\partial y} \Delta y - J_y) \cdot \Delta x \Delta z + (J_z + \frac{\partial J_z}{\partial z} \Delta z - J_z) \cdot \Delta x \Delta y \\
 &= \frac{\partial J_x}{\partial x} \cdot \Delta x \Delta y \Delta z + \frac{\partial J_y}{\partial y} \cdot \Delta x \Delta y \Delta z + \frac{\partial J_z}{\partial z} \cdot \Delta x \Delta y \Delta z = \frac{\partial J_x}{\partial x} + \frac{\partial J_y}{\partial y} + \frac{\partial J_z}{\partial z} = \nabla \cdot \mathbf{J}
 \end{aligned}
 \tag{7.3-1}$$

Die relevante Eigenschaft in diesem KV ist dabei das Produkt aus Dichte ρ und spezifischer Eigenschaft bzw. Zustandsgröße Φ ; $\rho \cdot \Phi$ stellt somit die Quantität der korrespondierenden extensiven Eigenschaft dar, die in einem KV enthalten ist [Patank80]. Folglich stellt die zeitliche Änderung dieser extensiven Größe $\partial(\rho\Phi)/\partial t$ die Änderungsrate dieser relevanten Eigenschaft im Einheitsvolumen bzw. KV dar, dieser instationäre Term wird auch als Akkumulation oder Speicherung bezeichnet wird.

Grundsätzlich gilt bei allen Bilanzgleichungen, dass die zeitliche Änderung der im Bilanzraum gespeicherten Eigenschaften $\rho \cdot \Phi$ (Akkumulation) gleich der Summe aus den zu- und abgeführten Flüssen

eines Konzentrations- bzw. Potenzialausgleichs) zuzüglich des Quellen-/Senken-Terms (Änderung der Zustandsgröße durch Erzeugung oder Verbrauch). Wie bereits erwähnt, kann die abhängige Variable bzw. Zustandsgröße Φ dabei für eine Reihe unterschiedlicher Eigenschaften, wie z. B. den Massenanteil einer chemischen Spezies, der Enthalpie oder der Temperatur oder eine Geschwindigkeitskomponente, stehen. Dabei müssen der Diffusionskoeffizient Γ_Φ und der Quell- /Senken-Term S_Φ für jede dieser Zustandsgrößen eine entsprechende Bedeutung haben [Patank80]. Aus Gleichung (7.3-6) lassen sich dann die einzelnen Bilanzgleichungen für Masse, Impuls und Energie herleiten.

7.3.1 Massenerhaltung

Im Fall der Massenerhaltung bleibt die Masse des Körpers zeitlich konstant, d.h.

$$\frac{d}{dt} m = \frac{d}{dt} \int_V \rho \, dV = 0 \quad (7.3-7)$$

Unter der Bedingung, dass keine Massenquellen- oder -senken vorhanden sind, kann für die Zustandsgröße Φ in Gleichung (7.3-6) die Dichte ρ eingesetzt werden und man erhält die Massenbilanz in differentieller (konservativer) Form, die auch als Kontinuitätsgleichung bezeichnet wird:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho) = - \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho \vec{u}) + 0 \quad \text{bzw.} \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{u}) = 0 \quad (7.3-8)$$

Für den stationären Fall einer örtlich konstanten Dichte ρ ist eine Strömung volumenbeständig, so dass sich Gleichung (7.3-8) entsprechend vereinfacht [SpurAks06]:

$$\nabla \cdot \vec{u} = 0 \quad (7.3-9)$$

7.3.2 Spezies- bzw. Komponenten-Erhaltung

Die in der Brennstoffzelle ablaufenden chemischen Reaktionen erfordern die Sicherstellung der Erhaltung der einzelnen Komponenten bzw. Spezies. In der allgemeinen Erhaltungsgleichung (7.3-6) wird deshalb der Massenbruch ω_j , der den relativen Anteil einer bestimmten Komponente an der Gesamtmasse bezeichnet, als Zustands- bzw. Transportgröße eingesetzt. Nach Gleichung (7.3-6) ergibt sich in differentieller Form folgende Spezies-Erhaltungsgleichung für eine Komponente j [Baum+06, Patank80]:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \omega_j) + \frac{\partial}{\partial t}(\rho \vec{u} \omega_j) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\Gamma \frac{\partial \omega_j}{\partial x_i} \right) + R_j \quad (7.3-10)$$

Dabei repräsentiert $\Gamma \frac{\partial \omega_j}{\partial x_i} = \vec{J}_j$ den Diffusionsfluss nach dem Fickschen Gesetz und R_j die Produktionsrate der Komponente j . Für den stationären Fall vereinfacht sich Gleichung (7.3-10) zu

$$\nabla \cdot (\rho \vec{u} \omega_j) = \nabla \cdot (\rho \vec{J}_j \nabla \cdot \omega_j) + R_j \quad (7.3-11)$$

7.3.3 Impulserhaltung

Im Fall der Impulserhaltung muss die zeitliche Änderung des Fluidimpulses gleich der Summe aller auf das Fluid wirkenden Oberflächen- und Volumenkräfte sein. Als Zustands- bzw. Transportgröße Φ in Gleichung (7.3-6) wird hier der spezifische Impuls ρu eingesetzt. Aus Gleichung (7.3-6) folgt dann die Impulserhaltungsgleichung in differentieller Form (Eulersche Darstellung), die man auch als *Cauchysche Bewegungsgleichung* bezeichnet [SpuAks06]:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u_i) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_i u_j) = \frac{\partial}{\partial x_j}(\tau_{ji}) + \rho k_i \quad (7.3-12)$$

Dabei bezeichnet τ_{ji} die Komponenten des Cauchyschen Spannungstensors, in dem die dynamische Viskosität η des Fluids enthalten ist und k_i steht für die einzelnen Komponenten des Feldkraftvektors, in dem z. B. Gravitationskräfte zusammengefasst sind. Für newtonsche inkompressible Fluide ergibt sich dann unter Anwendung des newtonschen Schubspannungsansatzes die sogenannte Navier-Stokes Gleichung [SchaKun07]:

$$\frac{D \vec{u}}{D t} \rho = -\nabla p + \eta \Delta \vec{u} + \rho \vec{k} \quad (7.3-13)$$

7.3.4 Energieerhaltung

Für die Betrachtung der Energieerhaltung ist die spezifische Enthalpie h_s als Zustandsgröße in Gleichung (7.3-6) einzusetzen. Unter den Voraussetzungen einer stetigen, laminaren Strömung kann die Energieerhaltungsgleichung in differentieller Form wie folgt formuliert werden [Patank80, Baum+06]:

$$\begin{aligned}\frac{\partial(\rho h_s)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho h_s \vec{u}) &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_{th} \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) + S_h \quad \text{bzw.} \\ \frac{\partial(\rho h_s)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho h_s \vec{u}) &= \nabla \cdot (\lambda_{th} \nabla \cdot T) + S_h\end{aligned}\quad (7.3-14)$$

Mit S_h als volumetrischer Wärmeerzeugungsrate (Quellterm) und λ_{th} als Wärmeleitfähigkeitskoeffizient nach dem Fourier'schen Wärmeleitgesetz:

$$q_i = -\lambda_{th} \frac{\partial T}{\partial x_i} \quad (7.3-15)$$

Die spezifische Enthalpie h_s ist dabei eine Funktion der temperaturabhängigen spezifischen Wärmekapazität $c_p(T)$:

$$h_s = \int_T c_p dT \quad (7.3-16)$$

Nach Einsetzen von Gleichung (7.3-16) in Gleichung (7.3-15) folgt dann:

$$\begin{aligned}\frac{\partial T}{\partial t}(\rho c_p) + (\rho c_p \vec{u} \nabla \cdot T) &= \nabla \cdot (\lambda_{th} \nabla \cdot T) + S_h \quad \text{bzw.} \\ \frac{\partial T}{\partial t}(\rho c_p) + \nabla \cdot (-\lambda_{th} \nabla \cdot T + \rho c_p \vec{u} T) - S_h &= 0\end{aligned}\quad (7.3-17)$$

Für den stationären Fall gilt dann folgende Erhaltungsgleichung für die Energie:

$$\rho c_p \vec{u} \nabla \cdot T = \nabla \cdot (\lambda_{th} \nabla \cdot T) + S_h \quad (7.3-18)$$

In einer Brennstoffzelle kann der Quellterm S_h in Gleichung (7.3-17) bzw. (7.3-18) dabei Wärme aus der Reaktion, aus ohmscher Erwärmung und aus Verdampfungs- oder Kondensationswärme im Fall eines Phasenübergangs beinhalten [Barbir05].

7.4 Beherrschende Modell-Gleichungen

Alle in diesem Brennstoffzellen-Modell verwendeten Differentialgleichungen werden in ihrer *konservativen* Form verwendet. Konservativität einer Differentialgleichung bedeutet, dass die Erhaltungseigenschaften unabhängig von der Wahl des numerischen Gitters auch von den diskretisierten Gleichungen

wiedergegeben werden; d. h. das globale Erhaltungsprinzip gemäß Gleichung (7.3-6) muss erfüllt sein. Die Finite-Volumen-Methode ist per Definition konservativ, da sie direkt mit den Flussbilanzen durch die Kontrollvolumen-Seiten arbeitet. Bei numerischen Simulationsprogrammen, die nach der Finite-Element-Methode arbeiten, ist dies nicht automatisch gewährleistet [Schäfer99]. Bei der in dieser Arbeit verwendeten FEM-Software COMSOL 3.5 besteht jedoch die Einstellmöglichkeit, ob das ausgewählte Anwendungsmodul im konservativen oder im nicht konservativen Modus verwendet wird. Da die Protonen in einer PBI/H₃PO₄-MEA über den Grothaus-Hüpfmechanismus (siehe Abschnitt 5.2) durch die Membran transportiert werden, findet innerhalb der katalytischen Schichten ein Phasenwechsel fest-gasförmig statt, der durch die strikte Wahl der entsprechenden Anwendungsmodule im konservativen Modus berücksichtigt werden muss [Siegel06].

Die Verwendung des konservativen Modus bedeutet, dass jede Veränderung der Kontinuitäts-Gleichung von Null in den möglichen Quell-Termen (S_i) in der Ableitung des konvektiven Terms der jeweiligen Gleichung berücksichtigt wird [Siegel+07, Siegel08]:

$$\nabla \cdot (\rho \cdot \vec{u}) = \sum_i S_i \quad (7.4-1)$$

Zum besseren Verständnis ist in Abbildung 7.4-1 das schematische Funktionsprinzip einer PEM-Brennstoffzelle anhand der in den Simulationsrechnungen verwendeten x-z-Schnittebene (b) mit den an der Reaktion beteiligten Spezies und dem Ladungstransport dargestellt [CheddieD06].

Der Wasserstoff wird der Brennstoffzelle über den Anoden-Gaskanal zugeführt und fließt dann über die Diffusionsschicht zur katalytischen Schicht der Anode. Auf der Oberfläche des Pt-Katalysators läuft die Teilreaktion nach Gleichung (3.1-1) spontan ab. Die Protonen leitende Membran ist nur für die H⁺-Ionen durchlässig, während die Elektronen über den äußeren Stromkreis fließen. Die Diffusionsschichten müssen sowohl den Gas- als auch den Elektronentransport erlauben, wobei die Gase durch die Poren strömen, während die Elektronen durch die festen Schichten wandern und dann über die Rippen hin zu den Stromkollektor-Platten fließen. An der Kathode wird die Brennstoffzelle mit Luft (O₂ und N₂) über die Gaskanäle versorgt, die dann zur katalytischen Schicht der Kathode diffundiert. Die von der Anode über den äußeren Stromkreis fließenden Elektronen kommen über die Rippen der Kathode wieder in die Zelle zurück und wandern auch über die Diffusionsschicht zur katalytischen Schicht der Kathode. Dort reagieren der Sauerstoff, die Elektronen und die Protonen, die durch die Membran gewandert sind, auf der Oberfläche des Pt-Katalysators gemäß der Teilreaktion nach Gleichung (3.1-2).

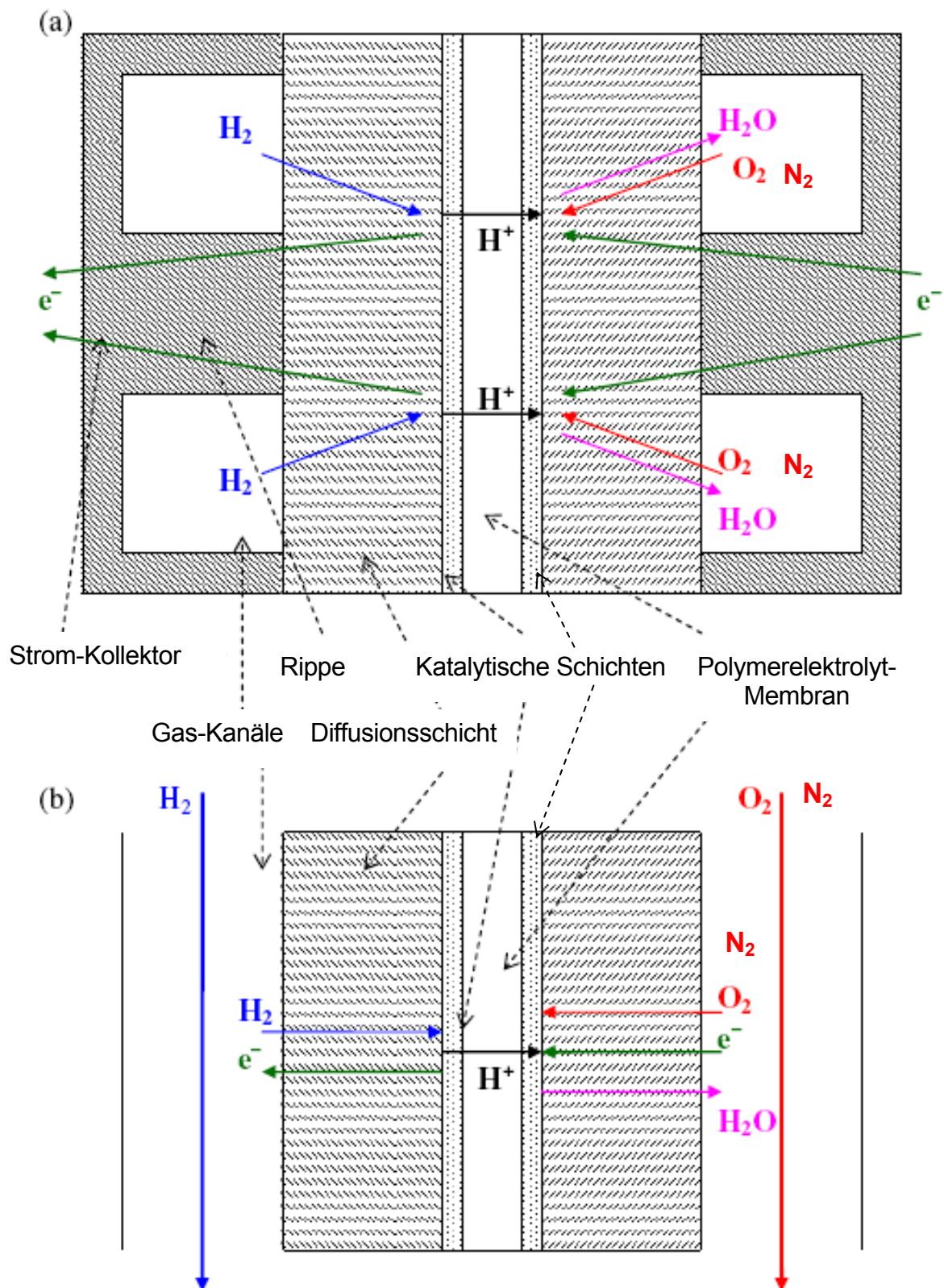


Abbildung 7.4-1: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips einer PEM-Brennstoffzelle, (a) x-y-Schnittebene und (b) x-z-Schnittebene nach Abbildung 7.1-3 bzw. 7.1-4 (Darstellung nicht maßstäblich) [CheddieD06].

Wie aus Abbildung 7.4-1 hervorgeht, strömt der an der Reaktion beteiligte Sauerstoff in der Kathode von rechts nach links, während das gebildete Wasser von links nach rechts aus der Zelle herausströmt. Abhängig von der Prozesstemperatur kann das Produktwasser flüssig oder gasförmig sein. Wie bereits erwähnt, liegt das Produktwasser bei HT-PEM-Brennstoffzellen gasförmig vor.

Aus stöchiometrischen Gründen ist der Fluss des gebildeten Wassers von links nach rechts größer als der Sauerstoff-Fluss von rechts nach links. Daraus resultiert ein Netto-Massenfluss von links nach rechts aus der Kathode heraus. Der Sauerstoff muss in der Diffusionsschicht entgegen der Gasmischung der Bulk-Strömung fließen; dieser Stofftransport ist deshalb durch Diffusion dominiert. Die Strömung in den Gaskanälen wird auf der anderen Seite durch Konvektion dominiert. Die Gasströmung in den Kanälen dient gleichzeitig zum Abtransport der Prozesswärme aus der Brennstoffzelle [CheddieD06, Dutta+01].

Die Gasströmung in den Kanälen des Anoden- und Kathoden-Gasverteilers wird durch die Gleichungen des *inkompressiblen Navier-Stokes-Anwendungsmodus* im Chemical Engineering Modul (CEM) von COMSOL beschrieben [ComCM08, ComCU08]. Die Verwendung dieses Anwendungsmodus setzt eine konstante bzw. nahezu konstante Fluidichte ρ voraus. Diese Bedingung wird bei Gasen bei niedriger Strömungsgeschwindigkeit und insbesondere bei laminarer Strömung erfüllt. Das Vorhandensein eines laminaren Strömungsprofils kann durch die Bestimmung der Reynolds (Re)-Zahl überprüft werden. Bouras hat in seiner Diplomarbeit [Bouras06], die unter der Betreuung des Autors angefertigt wurde, die Reynolds-Zahlen für die Gasströmung in den Gaskanälen bei der in dieser Arbeit verwendeten Einzel-Brennstoffzelle berechnet. Sowohl in den Gaskanälen auf Anoden- als auch auf Kathodenseite liegen die Re-Zahlen bei maximalem Gasvolumenstrom unter dem maximal zulässigen Wert von 2300.

Durch die Bestimmung der Mach-Zahl erhält man ein weiteres Kriterium zur Beurteilung der Kompressibilitätseigenschaften eines strömenden Gases. Die für die Strömung in den Gaskanälen des Anoden- und Kathoden-Gasverteilers berechneten Mach-Zahlen sind deutlich kleiner als 0.3 und damit wird das Kriterium einer inkompressiblen Gasströmung erfüllt; die Dichte der Gasströmung kann damit als konstant betrachtet werden. Die detaillierten Berechnungen der Reynolds- und Mach-Zahlen für die Gasströmung des Anoden- und Kathoden-Gasverteilers sind im Anhang A.2 wiedergegeben.

Dem inkompressiblen Navier-Stokes-Anwendungsmodus im CEM liegen die Impulserhaltungsgleichung in differentieller Form nach Gleichung (7.3-12) bzw. (7.3-13) und die Massenerhaltung im stationären Fall bei konstanter Dichte nach Gleichung (7-3-9) zu Grunde [ComCU08]:

$$\rho \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} - \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} + \rho (\vec{u} \cdot \nabla) \vec{u} + \nabla p = \mathbf{F} \quad (7.4-2)$$

\mathbf{F} ist dabei einer äußeren Kraft, die dem Feldkraftvektor nach Gleichung (7.3-13) entspricht. Die abhängigen Variablen, nach denen die obige Gleichung (7.4-2) und Gleichung (7.3-8) gelöst werden, sind der Geschwindigkeitsvektor \vec{u} und der Druck p . Der viskose Spannungs-Tensor $\boldsymbol{\tau}$, der die dynamische Viskosität η beinhaltet, ist bei konstanter Dichte wie folgt definiert:

$$\boldsymbol{\tau} = \eta \left(\nabla \vec{u} + (\nabla \vec{u})^T \right) \quad (7.4-3)$$

$\boldsymbol{\tau}$ repräsentiert dabei die Kraft, die der Rand auf das strömende Medium bzw. Fluid ausübt. In einem strömenden Medium können zusätzlich zu den Spannungen auf Grund viskoser Kräfte auch innere Spannungen auf Grund des Fluid-Drucks auftreten. Der daraus resultierende gesamte Spannungs-Tensor $\boldsymbol{\sigma}$ ist wie folgt definiert:

$$\boldsymbol{\sigma} = -p \mathbf{I} + \eta \left(\nabla \vec{u} + (\nabla \vec{u})^T \right) \quad (7.4-4)$$

\mathbf{I} steht dabei für die Identitäts- oder Einheits-Diagonal-Matrix. Daraus ergeben sich die Navier-Stokes-Gleichungen in der *Gesamt-Spannungs-Tensor-Formulierung*:

$$\rho \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} - \nabla \cdot \left[-p \mathbf{I} + \eta \left(\nabla \vec{u} + (\nabla \vec{u})^T \right) \right] + \rho (\vec{u} \cdot \nabla) \vec{u} = \mathbf{F} \quad (7.4-5)$$

Gegenüber Gleichung (7.4-2), die als *Viskose-Spannungs-Tensor-Formulierung* der Navier-Stokes-Gleichungen bezeichnet wird, ist der Druck-Term in Gleichung (7.4-5) im Divergenz-Operator enthalten. Für die hier durchgeführten Berechnungen wird die Formulierung nach Gleichung (7.4-5) verwendet.

Für den stationären Fall ($\rho \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = 0$) gilt dann:

$$\rho (\vec{u} \cdot \nabla) \vec{u} = \nabla \cdot \left[-p \mathbf{I} + \eta \left(\nabla \vec{u} + (\nabla \vec{u})^T \right) \right] + \mathbf{F} \quad (7.4-6)$$

Die Temperaturabhängigkeit der dynamischen Fluid-Viskosität für die einzelnen Gas-Komponenten wird mit entsprechenden Polynomansätzen aus der Stoffdatenbank von COMSOL berechnet (siehe Anhang A.1.2). An der Kathode muss zusätzlich die Gemisch-Viskosität $\eta_{M,Ka}$ für das Gasgemisch Luft/Wasserdampf nach folgender Korrelation bestimmt werden [Barbir05]:

$$\eta_{M,Ka} = \frac{\eta_{Luft}}{1 + \psi_1 \frac{M_{H_2OD}}{M_{Luft}}} + \frac{\eta_{H_2OD}}{1 + \psi_2 \frac{M_{Luft}}{M_{H_2OD}}} \quad (7.4-7)$$

Dabei ist:

$$\psi_1 = \frac{\sqrt{2}}{4} \left[1 + \left(\frac{\eta_{Luft}}{\eta_{H_2OD}} \right)^{0.5} \left(\frac{v_{H_2OD}}{v_{Luft}} \right)^{0.25} \right]^2 \cdot \left(1 + \frac{v_{Luft}}{v_{H_2OD}} \right)^{-0.5} \quad (7.4-8)$$

und

$$\psi_2 = \frac{\sqrt{2}}{4} \left[1 + \left(\frac{\eta_{H_2OD}}{\eta_{Luft}} \right)^{0.5} \left(\frac{v_{Luft}}{v_{H_2OD}} \right)^{0.25} \right]^2 \cdot \left(1 + \frac{v_{H_2OD}}{v_{Luft}} \right)^{-0.5} \quad (7.4-9)$$

v_{Luft} und v_{H_2OD} sind dabei die Volumenanteile der einzelnen Komponenten in der Gasmischung.

Der Gasdurchfluss in den porösen Schichten (Diffusions- und katalytische Schichten) wird durch das Gesetz nach *Darcy* bestimmt. In einer porösen Struktur ist der globale Impulstransport durch Scherspannungen im Fluid vernachlässigbar, da die Porenwände den Impulstransport zum Fluid außerhalb der einzelnen Poren behindern. Da die detaillierte Beschreibung der Vorgänge im Mikro-Größenbereich für jede einzelne Pore nicht praktikabel ist, wird das poröse Medium und das Fluid als eine Makro-einheit betrachtet. Bei diesem Modellansatz beschreibt das Gesetz nach Darcy den Fluss im porösen Medium und der Druckgradient ist die einzige treibende Kraft. Das Geschwindigkeitsfeld wird somit durch den Druckgradient, die Geschwindigkeit des Fluids und die Struktur des porösen Mediums bestimmt:

$$\vec{u} = -\frac{k}{\eta} \nabla p \quad \text{bzw.} \quad \nabla p = -\frac{\eta}{k} \vec{u} \quad (7.4-10)$$

In Gleichung (7.4-10) stellt k die Permeabilität des porösen Mediums und η die Viskosität des Fluids dar; die abhängige Variable ist der Druck p . Der Darcy-Anwendungsmodus im CEM kombiniert das Gesetz nach Darcy mit der Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \vec{u} = 0 \rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \left(-\frac{k}{\eta} \nabla p \right) = 0 \quad (7.4-11)$$

Für den stationären Fall gilt:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \rightarrow \nabla \cdot \rho \left(-\frac{k}{\eta} \nabla p \right) = 0 \quad (7.4-12)$$

Bei Gasen hängt die Fluid-Dichte ρ vom Druck ab und bei idealem Verhalten lässt sich die Dichte nach dem idealen Gas-Gesetz berechnen:

$$\rho = \frac{p \cdot M}{R \cdot T} \quad (7.4-13)$$

In Gleichung (7.4-13) stellt M das Molekulargewicht des Gases und R die Allgemeine Gaskonstante dar. Das Darcy-Gesetz in Kombination mit der Kontinuitätsgleichung und dem idealen Gasgesetz ergibt dann folgende Gleichung:

$$\nabla \cdot \left(-\frac{k \cdot M}{\eta \cdot R \cdot T} \cdot p \cdot \nabla p \right) = 0 \quad (7.4-14)$$

Mit der molaren Konzentration c in der Gasphase (aus dem idealen Gasgesetz):

$$c = \frac{p}{R \cdot T} \quad (7.4-15)$$

folgt

$$\nabla \cdot (c \cdot \vec{u}) = 0 \quad (7.4-16)$$

und daraus:

$$\nabla \cdot \left(\frac{p}{R \cdot T} \cdot \vec{u} \right) = 0 \quad (7.4-17)$$

Die Spezies-Erhaltung im Gaskanal und in den porösen Medien auf der Kathoden-Seite kann durch die *Maxwell-Stefan-Mehrkomponenten-Diffusion und -Konvektion* beschrieben werden, da mit O_2 , N_2 und H_2O drei Spezies an den Reaktionen beteiligt sind. Die Gleichung im gleichnamigen Anwendungsmodus im CEM basiert dabei auf der Spezies-Erhaltung nach Gleichung (7.3-10) für den instationären bzw. Gleichung (7.3-11) für den stationären Fall:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho \omega_i + \nabla \cdot (\mathbf{j}_i + \rho \omega_i \vec{u}) = S_i \quad (7.4-18)$$

S_i steht dabei in Gleichung (7.4-18) für die Reaktionsrate der Spezies i und \mathbf{j}_i beschreibt den Diffusions-transport nach Curtiss [Curtiss+99] und Bird [Bird+05], der von der Temperatur und einer treibenden Diffusionskraft \mathbf{d}_j nach folgender Beziehung abhängt:

$$\mathbf{j}_i = (-D_i^T \nabla \ln T) - \rho_i \sum_{j=1}^n \tilde{D}_{i,j} \mathbf{d}_j \quad (7.4-19)$$

In Gleichung (7.4-19) beschreibt \mathbf{j}_i den Massenfluss der Spezies i , D^T die thermische Diffusivität, \tilde{D}_{ij} die symmetrische Diffusivität und \mathbf{d}_j die treibende Diffusionskraft der Spezies j durch Konzentrations-, Druck- und äußere Kräfte. Durch Einsetzen von Gleichung (7.4-19) in (7.4-18) erhält man die Massen-transport- bzw. die Spezies-Erhaltungsgleichung des Anwendungsmodus:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho \omega_i + \nabla \cdot \left[\rho \omega_i \vec{u} - \rho \omega_i \sum_{j=1}^n \tilde{D}_{ij} \left\{ \nabla x_j (x_j - \omega_j) \frac{\nabla p}{p} \right\} - D_i^T \frac{\nabla T}{T} \right] = S_i \quad (7.4-20)$$

Der Spezies-Molanteil x_j und dessen Gradient ∇x_j in Gleichung (7.4-20) können dabei mit folgenden Gleichungen durch den Massenanteil ω_j ausgedrückt werden:

$$x_j = \frac{\omega_j}{M_j} \cdot M \quad (7.4-21)$$

$$\nabla x_j = \frac{M^2}{M_j} \cdot \sum_{\substack{j=1 \\ k \neq j}}^n \left[\frac{1}{M} + \omega_k \left(\frac{1}{M_k} - \frac{1}{M_j} \right) \right] \nabla \omega_k \quad (7.4-22)$$

M_j bzw. M_k bezeichnet dabei die molare Masse der Spezies j bzw. k und M die molare Masse der Mischung. Die Summe der Massenanteile aller Spezies ist dabei Eins:

$$\sum_i \omega_i = 1 \quad (7.4-23)$$

Mit Gleichung (7.4-20) kann der Transport aller Spezies in der Lösung, mit Ausnahme einer Spezies, berechnet werden. Den Transport der letzten Spezies erhält man durch die Kontinuitätsgleichung für die gesamte Lösung, die durch die Summe aller Massen-Bilanzen gegeben ist. In der Summe ist der Beitrag

des Diffusionsterms Null, da die Diffusion den Fluss jeder Spezies relativ zur Gesamtgeschwindigkeit in der Lösung berücksichtigt. M und x_j können jetzt mit Hilfe der Gleichungen (7.4-21) und (7.4-22) durch die Massenanteile ω_j ausgedrückt werden. Dies impliziert, dass die einzige abhängige Variable in dieser Anwendung der Massenanteil ω_j ist, während das Temperatur-Feld ∇T , das Druck-Feld ∇p und der Geschwindigkeitsvektor \vec{u} durch Kombination mit den Energie-, Impuls und Kontinuitätsgleichungen erhalten werden. Die resultierende Massenbilanz ergibt für die Maxwell-Stefan-Mehrkomponenten-Diffusion im konservativen Modus folgende Berechnungsgleichung:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho \omega_i + \nabla \cdot \left[-\rho \omega_i \sum_{j=1}^n \tilde{D}_{ij} \left\{ \frac{M}{M_j} \left(\nabla \omega_j + \omega_j \frac{\nabla M}{M} \right) + (x_j - \omega_j) \frac{\nabla p}{p} \right\} + \omega_i \rho \vec{u} + D_i^T \frac{\nabla T}{T} \right] = S_i \quad (7.4-24)$$

Für den stationären Fall gilt dann:

$$\nabla \cdot \left[-\rho \omega_i \sum_{j=1}^N \tilde{D}_{ij} \left\{ \frac{M}{M_j} \left(\nabla \omega_j + \omega_j \frac{\nabla M}{M} \right) + (x_j - \omega_j) \frac{\nabla p}{p} \right\} + (\omega_i \rho \vec{u}) + D_i^T \frac{\nabla T}{T} \right] = S_i \quad (7.4-25)$$

Diese Gleichung wird nach dem Massenanteils-Term ω_i für die jeweilige Spezies aufgelöst. Für die Kathode, die mit O_2 , H_2O und N_2 drei Spezies hat, resultiert dies in den folgenden drei Gleichungen:

$$\nabla \cdot \left[-\rho \omega_{O_2} \sum_k \left[D_{1k} \left(\nabla x_k + (x_k - \omega_k) \left(\frac{\nabla p}{p} \right) \right) \right] + D^T \left(\frac{\nabla T}{T} \right) + (\rho \omega_{O_2} \vec{u}) \right] = S_i \quad (7.4-26)$$

$$\nabla \cdot \left[-\rho \omega_{H_2O} \sum_k \left[D_{2k} \left(\nabla x_k + (x_k - \omega_k) \left(\frac{\nabla p}{p} \right) \right) \right] + D^T \left(\frac{\nabla T}{T} \right) + (\rho \omega_{H_2O} \vec{u}) \right] = S_i \quad (7.4-27)$$

und unter Berücksichtigung von Gleichung (7.4-23):

$$\omega_{N_2} = 1 - \omega_{O_2} - \omega_{H_2O} \quad (7.4-28)$$

Um die vorhin beschriebenen Transportgleichungen lösen zu können, müssen die Fickschen Multikomponenten-Diffusionskoeffizienten berechnet werden. Für ein Gasgemisch, das aus drei Spezies besteht, können die Fickschen Diffusionskoeffizienten aus den Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizienten nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$\frac{x_i x_k}{D_{ik}} = -\omega_i \omega_k \frac{\sum_{j \neq i} (\text{adj } B_i)_{jk}}{\sum_{j \neq i} D_{ij} (\text{adj } B_i)_{jk}} \quad (7.4-29)$$

D_{ik} ist dabei die ik -te Komponente der Maxwell-Stefan-Multikomponenten-Diffusionsmatrix und $(B_i)_{jk}$ ist die jk -te Komponente der adjungten Matrix $\text{adj } B$ von B_i . $(B_i)_{jk}$ ist dabei durch folgende Gleichung definiert:

$$(B_i)_{jk} = \tilde{D}_{kj} - \tilde{D}_{ij} \text{ mit } i \neq j \quad (7.4-30)$$

Die symmetrischen Diffusionskoeffizienten \tilde{D}_{ij} hängen von der Anzahl der Spezies bzw. Komponenten ab und werden von COMSOL automatisch berechnet. Für ein ternäres System mit den Komponenten O_2 (Indize 1), H_2O (Indize 2) und N_2 (Indize 3) werden die symmetrischen Diffusionskoeffizienten \tilde{D}_{ij} nach folgenden Gleichungen berechnet:

$$\tilde{D}_{11} = \tilde{D}_{O_2O_2} = \frac{\frac{(\omega_{H_2O} + \omega_{N_2})}{x_{O_2} D_{H_2ON_2}} + \frac{\omega_{H_2O}}{x_{H_2O} D_{O_2N_2}} - \frac{\omega_{N_2}^2}{x_{N_2} D_{O_2H_2O}}}{\frac{x_{O_2}}{D_{O_2H_2O} D_{O_2N_2}} + \frac{x_{H_2O}}{D_{O_2H_2O} D_{H_2ON_2}} + \frac{x_{N_2}}{D_{O_2N_2} D_{H_2ON_2}}} \quad (7.4-31)$$

$$\tilde{D}_{12} = \tilde{D}_{O_2H_2O} = \frac{\frac{\omega_{O_2} (\omega_{H_2O} + \omega_{N_2})}{x_{O_2} D_{H_2ON_2}} + \frac{\omega_{H_2O} (\omega_{O_2} + \omega_{N_2})}{x_{H_2O} D_{O_2N_2}} - \frac{\omega_{N_2}^2}{x_{N_2} D_{O_2H_2O}}}{\frac{x_{O_2}}{D_{O_2H_2O} D_{O_2N_2}} + \frac{x_{H_2O}}{D_{O_2H_2O} D_{H_2ON_2}} + \frac{x_{N_2}}{D_{O_2N_2} D_{H_2ON_2}}} \quad (7.4-32)$$

Die korrespondierenden symmetrischen Diffusionskoeffizienten für andere Spezies-Kombinationen erhält man durch Permutation der Indizes, wie z.B. $\tilde{D}_{12} = \tilde{D}_{21}$ bzw. $\tilde{D}_{O_2H_2O} = \tilde{D}_{H_2OO_2}$. Die symmetrischen Diffusionskoeffizienten \tilde{D}_{ij} werden aus den druck- und temperaturabhängigen Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizienten D_{ij} nach folgender semiempirischen Gleichung, die auf der kinetischen Gas-Theorie basiert, berechnet [Scott+07, Pild05]:

$$D_{ij} = k \frac{T^{1.75}}{p(v_i^{1/3} + v_j^{1/3})^2} \left[\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right]^{1/2} \quad (7.4-33)$$

In Gleichung (7.4-33) ist k eine Konstante mit dem Wert $3.16 \cdot 10^{-8}$ und v_i ist das molare Diffusions-Volumen der Spezies i . In den porösen Schichten müssen die Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizienten D_{ij} nach einer Bruggemann-Korrelation effektiv angepasst werden [BernVer91]:

$$D_{ij}^{\text{eff}} = D_{ij} \epsilon^{1.5} \quad (7.4-34)$$

D_{ij}^{eff} ist dabei der effektive Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizient und ϵ die Porosität bzw. der Hohlraumanteil in der porösen Struktur. Die temperatur- und druckabhängige Gas- bzw. Gasgemisch-Dichte ρ in den Gleichungen (7.4-18), (7.4-20) und (7.4-24) bis (7.4-27) lässt sich mit dem idealen Gasgesetz nach Gleichung (7.4-13) berechnen. Die gesamte molare Masse der Gasmischung M kann dabei aus den Molenbrüchen und Molmassen der einzelnen Spezies nach folgender Gleichung bestimmt werden:

$$M = \sum_i x_i M_i = M_{\text{O}_2} x_{\text{O}_2} + M_{\text{N}_2} x_{\text{O}_2} + M_{\text{H}_2\text{O}} x_{\text{H}_2\text{O}} \quad (7.4-35)$$

Die Spezies-Erhaltung im Gaskanal und den porösen Medien auf der Anodenseite kann mit dem *Konvektions- und Diffusions- Anwendungsmodus* im CEM beschrieben werden. Die entsprechende Konvektions- Diffusions-Gleichung in konservativer Form lautet wie folgt [ComCU08]:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_i \nabla c_i + c_i \vec{u}) = S_i \quad (7.4-36)$$

c_i bezeichnet in Gleichung (7.4-36) die Konzentration der Spezies i als abhängige Variable, D_i den dazugehörigen Diffusionskoeffizienten und S_i den Reaktions- oder Quell-Term. Der Geschwindigkeits-Vektor \vec{u} kann dabei analytisch oder durch Kopplung mit einem Impulsbilanz-Gleichungssystem bestimmt werden. Für den stationären Fall gilt dann:

$$\nabla \cdot (-D_i \nabla c_i + c_i \vec{u}) = S_i \quad (7.4-37)$$

Der Klammerausdruck in den Gleichungen (7.4-36) bzw. (7.4-37) stellt den Massenfluss-Vektor N_i dar, wobei der erste Term $-D_i \nabla c_i$ den Stofftransport durch Diffusion beschreibt, während der zweite Term in Klammern, der Fluss-Vektor $c_i \vec{u}$, den konvektiven Fluss repräsentiert:

$$N_i = -D_i \nabla c_i + c_i \vec{u} \quad (7.4-38)$$

Der Diffusionskoeffizient D_i der gelösten Spezies berücksichtigt dabei nur die Wechselwirkung zwischen der gelösten Spezies und dem umgebenden Medium. Beim Maxwell-Stefan-Anwendungsmodus wird zusätzlich auch die Interaktion zwischen den unterschiedlichen Spezies mitberücksichtigt. Da auf Anodenseite mit Wasserstoff nur eine Komponente vorhanden ist, beschreibt D_i in den Gleichungen (7.4-36) bis (7.4-38) den Selbstdiffusionskoeffizienten von Wasserstoff. Der Vorgang der Selbstdiffusion ist die Diffusion eines Gases in sich selbst und ist physikalisch eigentlich ohne Bedeutung [Kennar38]. Die Selbstdiffusion eines Gases ist eigentlich keine „echte“ Diffusion; sie kann als eine Art „künstliche“ Diffusion betrachtet werden. Selbstdiffusionsvorgänge in Gasen mit nur einer Komponente entsprechen im Prinzip der Brownschen Molekularbewegung.

Wasserstoff besitzt bei Raumtemperatur das höchste Diffusionsvermögen aller Gase. Diffusionskoeffizienten zur Beschreibung von Diffusionsvorgängen in Gasen sind stark temperatur- und druckabhängig. Für zwei gasförmige Stoffe kann diese Abhängigkeit nach Gleichung (7.4-33) berechnet werden. Korrelationen, mit denen der Selbstdiffusionskoeffizient von Wasserstoff in Abhängigkeit von Druck und Temperatur bestimmt werden kann, sind in der einschlägigen Fachliteratur nicht verfügbar. Es kann lediglich auf tabellarische Werte von gemessenen Wasserstoff-Selbstdiffusionskoeffizienten bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken zurückgegriffen werden [LanBör07, Ruck+97]. Für die Modellierung wird deshalb eine Korrelation verwendet, die eigentlich nur für binäre Gasgemische gültig ist, die jedoch die tabellarischen Wasserstoff-Selbstdiffusionskoeffizienten mit hinreichender Genauigkeit approximiert [Bird+05]:

$$D_{ij} = \frac{a}{p} \cdot \left(\frac{T}{\sqrt{T_{kri} T_{krj}}} \right)^b \cdot (p_{kri} p_{krj})^{\frac{1}{3}} \cdot (T_{kri} T_{krj})^{\frac{5}{12}} \cdot \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot 10^{-4} \quad (7.4-39)$$

In Gleichung (7.4-39) stehen D_{ij} für den binären Diffusionskoeffizienten, T_{kri} , T_{krj} , p_{kri} und p_{krj} für die kritischen Temperaturen und Drücke der Spezies i und j und a ($2.745 \cdot 10^{-4}$) und b (1.823) sind Konstanten für Paare von unipolaren Gasen, wie z. B. Wasserstoff und Sauerstoff. Gleichung (7.4-39) kann jetzt mit entsprechenden Modifikationen zur Bestimmung des Selbstdiffusionskoeffizienten von Wasserstoff bei unterschiedlichen Drücken ($1 \text{ bar} \leq p < 5 \text{ bar abs.}$) und Temperaturen ($300 \text{ K} < T < 480 \text{ K}$) verwendet werden; die Übereinstimmung mit den Tabellenwerten ist dabei mit einer Abweichung von maximal 7 % hinreichend genau. Die Konstanten a ($1.465 \cdot 10^{-4}$) und b (1.942) in Gleichung (7.4-40) wurden dabei an das Selbstdiffusionsverhalten des reinen Wasserstoffgases angepasst. Abschließend muss wie auf der Kathodenseite der Einfluss der porösen Schichten auf den Wasserstoff-Selbstdiffusions-

koeffizienten nach Gleichung (7.4-33) berücksichtigt werden:

$$D_{\text{H}_2\text{H}_2} = \frac{a}{p} \cdot \left(\frac{T}{T_{\text{krH}_2}} \right)^b \cdot (p_{\text{krH}_2})^{\frac{2}{3}} \cdot (T_{\text{krH}_2})^{\frac{5}{6}} \cdot \left(\frac{2}{M_{\text{H}_2}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot 10^{-4} \quad (7.4-40)$$

Der Anteil des diffusiven Flusses in Gleichung (7.4-37) am Gesamtfluss ist sehr gering; der konvektive Fluss dominiert den Wasserstofftransport. Obwohl der diffusive Fluss vernachlässigbar klein ist (Anteil am Gesamtfluss $< 10^{-3} - 10^{-4}$) kann der Diffusionskoeffizient und damit der Diffusionsterm in Gleichung (7.4-37) nicht auf Null gesetzt werden, da dies zu Instabilitäten bzw. Konvergenzproblemen bei der numerischen Lösung führt; das gekoppelte Gleichungssystem konvergiert dann nicht mehr (siehe Abschnitt 7.10). Das Hilfsmittel der „künstlichen“ (artificial) Diffusion ist bei CFD-Simulationen ein gängiges Verfahren, um numerische Konvergenzprobleme zu lösen.

Im Gegensatz zu den bisher veröffentlichten numerischen HT-PEM-Simulationsmodellen [CheMun07, Siegel+07, Scott+07], die auf der Anodenseite von einer Gasmischung aus Wasserstoff und Wasserdampf ausgehen, betrachtet dieses Modell mit Wasserstoff nur eine einzige Komponente auf der Anodenseite. Alle in Kapitel 6 beschriebenen experimentellen Untersuchungen an der HT-PEM-Brennstoffzelle wurden so durchgeführt, dass der Brennstoffzelle auf Anodenseite nur reiner Wasserstoff zugeführt wurde. Nur die Möglichkeit, dass Wasser durch Rückdiffusionseffekte über die relativ dünne PBI-Membran von der Kathoden- auf die Anodenseite transportiert wird, hätte eine Modellierung mit einem Mehrkomponenten-Diffusions- und Konvektions-Modell rechtfertigen können. Falls diese Rückdiffusion stattfindet, sind die transportierten Wassermengen sehr gering und haben nach Ansicht des Autors keinen nennenswerten Einfluss auf die Ladungs- und Stofftransport-Vorgänge. Es kann nicht zweckmäßig und sinnvoll sein, die bereits sehr komplexe Modellierung durch unnötige Annahmen weiter zu komplizieren, die nicht entscheidend zur Genauigkeit des Modells beitragen. Der entscheidende Vorteil von HT-PEM- gegenüber NT-PEM-Brennstoffzellen liegt doch in der Tatsache, dass keine Befeuchtung mehr erforderlich ist. Wie in Kapitel 5 erwähnt, hat die Befeuchtung von PBI/H₃PO₄-Membranen sowieso nur einen relativ geringen Einfluss auf das Leistungsverhalten.

Das thermische Verhalten der Brennstoffzelle wird durch die Energie-Bilanzgleichungen (7.3-14) – (7.3-18) beschrieben. Die wesentlichen Mechanismen der Wärmeübertragung sind Leitung und Konvektion. Die Gleichung des *Konvektions- und Leitungs-Anwendungs-Modus* im CEM von COMSOL in der konserva-

tiven Form lautet wie folgt:

$$\rho c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla T \right) = \nabla (\lambda_{th} \nabla T) + Q \quad (7.4-41)$$

In Gleichung (7.4-41) bezeichnet c_p die spezifische Wärme-Kapazität, λ_{th} die thermische Leitfähigkeit und Q bzw. S_h den Quell- oder Senken-Term; die Temperatur T ist dabei die abhängige Variable. Wie in Abschnitt 7.3.4 erwähnt, beinhaltet der Quellterm in Gleichung (7.4-41) bei einer Brennstoffzelle Wärme aus der Reaktion S_{Reak} und aus ohmscher Erwärmung S_{Ohm} :

$$Q = S_h = S_{Ohm} + S_{Reak} \quad (7.4-42)$$

Da bei einer HT-PEM-Brennstoffzelle kein Phasenübergang stattfindet, entsteht auch keine Verdampfungs- oder Kondensations-Wärme. Die Quellterme S_{Ohm} und S_{Reak} werden in Abschnitt 7.5 noch im Einzelnen spezifiziert. Für den stationären Fall gilt dann:

$$\nabla \cdot (-\lambda_{th} \nabla T + \rho C_p T \vec{u}) = Q = S_h \quad (7.4-43)$$

Der Term in Klammern stellt dabei den Wärmefluss-Vektor \vec{q} dar. In den porösen Schichten (Gasdiffusions- und katalytische Schichten) muss die thermische Leitfähigkeit λ_{th} nach einer Bruggemann-Korrelation korrigiert werden [CheMuna05, CheMuna06]:

$$\lambda_{th,eff} = \lambda_{th} \cdot \varepsilon^{1.5} \quad (7.4-44)$$

Aufgrund des elektrischen Stromflusses in den festen Schichten (Diffusions- und katalytische Schichten) und der elektrolytischen Schicht entstehen Potenzial bzw. Spannungsänderungen, die quer durch jede dieser Schichten gehen. Diese Potenzialänderungen können mit dem Anwendungsmodus *Leitfähige Medien–Gleichstrom* (LM-G) im Grundmodul von COMSOL modelliert werden. Unter Beachtung der Kontinuität beschreibt die folgende Gleichung die Punkt-Form des Ohmschen Gesetzes [ComUG08]:

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} + \vec{J}^e \quad (7.4-45)$$

mit \vec{J} als Stromdichte-Vektor, \vec{E} als elektrischer Feldstärke-Vektor, σ als elektrischer Leitfähigkeit und \vec{J}^e als extern erzeugte Stromdichte. Aus der statischen Form der Kontinuitätsgleichung folgt dann mit dem Potenzial V :

$$\nabla \cdot \vec{J} = -\nabla \cdot (\sigma \nabla V - \vec{J}^e) = 0 \quad (7.4-46)$$

Um mit Strom-Quellen oder –Senken Q_j rechnen zu können, wird Gleichung (7.4-46) verallgemeinert:

$$\nabla \cdot \vec{J} = -\nabla \cdot (\sigma \nabla V - \vec{J}^c) = Q_j \quad (7.4-47)$$

Zur Modellierung der durch den Elektronenfluss und die Protonenwanderung in den verschiedenen Schichten verursachten Potenzialänderungen werden zwei LM-G-Module verwendet. Ein LM-G-Modul für die Beschreibung des elektronischen Potenzials in den festen Diffusions- und katalytischen Schichten und ein weiteres LM-G-Modul für die Beschreibung des ionischen Potenzials im Elektrolyt bzw. der Membran und den katalytischen Schichten. Sowohl im Elektrolyt als auch in den festen Schichten ist die extern erzeugte Stromdichte \vec{J}^c Null [CheMunb05, CheMunc06, CheMun07]. In den festen Diffusions- und katalytischen Schichten der Elektroden ergibt sich dann folgende Gleichung für die Ladungserhaltung des elektronischen Potenzials Φ_F :

$$\nabla \cdot i_F = \nabla \cdot (-\sigma_F^{\text{eff}} \nabla \Phi_F) = -j \quad (7.4-48)$$

Die Ladungserhaltung des ionischen Potenzials Φ_M in der Membran und in den katalytischen Schichten wird dann entsprechend durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\nabla \cdot i_M = \nabla \cdot (-\sigma_M^{\text{eff}} \nabla \Phi_M) = +j \quad (7.4-49)$$

In den Gleichungen (7.4-48) und (7.4-49) stellt Φ_i das Potenzial als abhängige Variable, i_i die Stromdichte, σ_i^{eff} die elektrische oder ionische effektive Leitfähigkeit in der jeweiligen Phase und j die volumetrische Stromdichte bzw. räumliche Reaktionsrate dar, die im jeweiligen Strom-Quell-, bzw. -Senken-Term enthalten ist [ComMC05].

Die Abbildungen 7.4-2 und 7.4-3 veranschaulichen den Potenzialverlauf und den Ladungstransfer in den beiden MEA-Phasen, der festen Elektroden-Phase und der Elektrolyt- bzw. Membran-Phase [CheddieD06]. In einer PEM-Brennstoffzelle entstehen Stromflüsse auf Grund der Bewegung von Elektronen in den festen Schichten (i_F) und von Protonen in der elektrolytischen Schicht (i_M). Mit diesen Stromflüssen ist ein entsprechender Potenzialverlauf in den einzelnen Schichten verbunden. Da die Polymerelektrolytmembran für die Elektronen undurchlässig ist, ist der Fest-Potenzialgradient an den Schnittstellen katalytische Schicht/Diffusionsschicht Null. Auf der anderen Seite können die Protonen nicht durch die festen Schichten wandern, so dass der Elektrolyt-Potenzialgradient an der Schnittstelle katalytische Schicht/Diffusionsschicht ebenfalls Null ist (linke und rechte Extrempunkte in Abbildung 7.4-2). Die Tatsache, dass alle Potenzialgradienten in Abbildung 7.4-2 negativ sind, zeigt, dass Strom

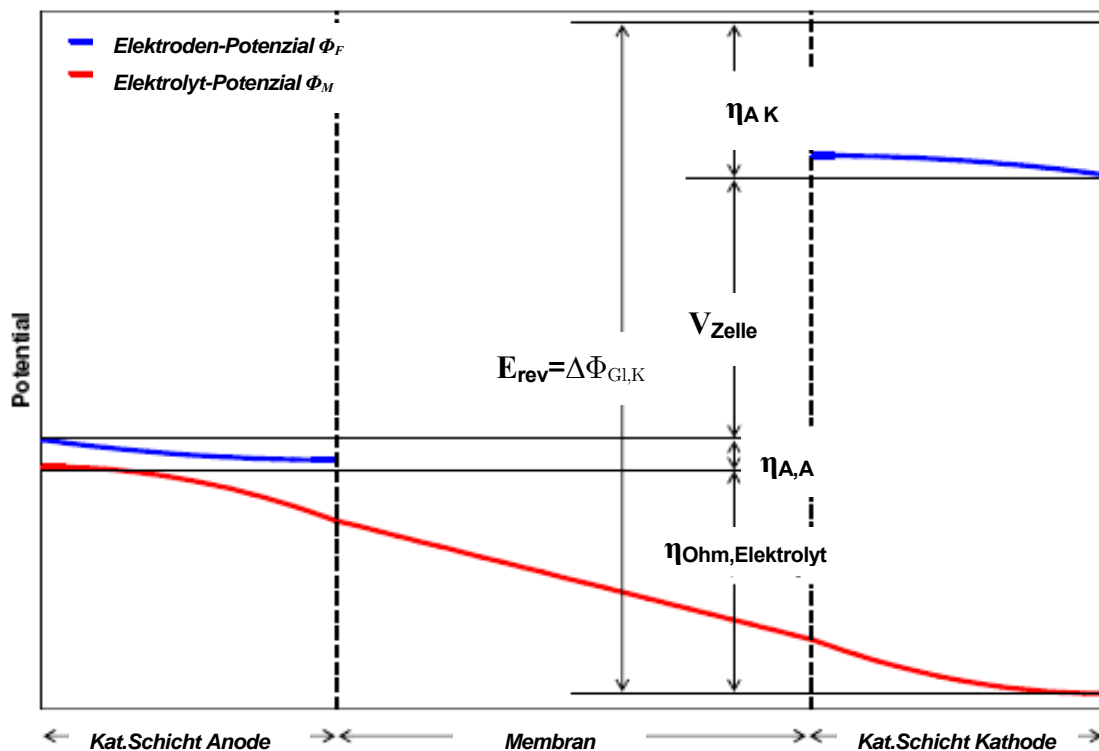


Abbildung 7.4-2: Potenzialverteilung in der Elektroden- und der Elektrolyt-Phase einer PEM-Brennstoffzelle [CheddieD06].

nur von links (Anode) nach rechts zur Kathode fließen kann. Das Aktivierungs-Überpotenzial in der katalytischen Schicht der Kathode ($\eta_{A,K}$) ist auf Grund der wesentlich niedrigeren Reaktionsrate der Sauerstoff-Reduktion im Vergleich zur Wasserstoff-Oxidation viel höher als in der katalytischen Schicht der Anode ($\eta_{A,A}$). In der katalytischen Schicht der Kathode herrscht auf Grund des unterschiedlichen Potentials in den beiden Elektroden eine große Differenz zwischen dem Elektroden- (Φ_F) und dem Elektrolyt- bzw. Membran-Potenzial (Φ_M). Diese Differenz entspricht der reversiblen Spannung oder Leerlaufspannung E_{rev} . Die in der Brennstoffzelle erzeugte Spannung V_{Zelle} entspricht der Differenz zwischen dem Elektrodenpotential über der gesamten Brennstoffzellen-Einheit. Diese positive Elektroden-Potenzialdifferenz treibt den Elektronenfluss über den äußeren Stromkreis an. Auf der anderen Seite ist der Potenzialabfall im Elektrolyten die treibende Kraft für die Protonenleitung durch die Membran. In einer PBI-Membran ist dies die einzige treibende Kraft für den Protonentransport, da hier kein konvektiver Wasser-Protonentransport stattfindet [CheddieD06].

Wie aus Abbildung 7.4-3 hervorgeht, findet die elektrochemische Reaktion mit dem damit verbundenen Ladungstransfer zwischen der Elektroden- und der Elektrolyt-Phase nur in den katalytischen Schichten statt. In der kathodischen Reaktion reagieren Protonen, Elektronen und Sauerstoff zu Wasser. Dabei wandern die Protonen durch die Membran, während die Elektronen durch die festen Bereiche der Dif-

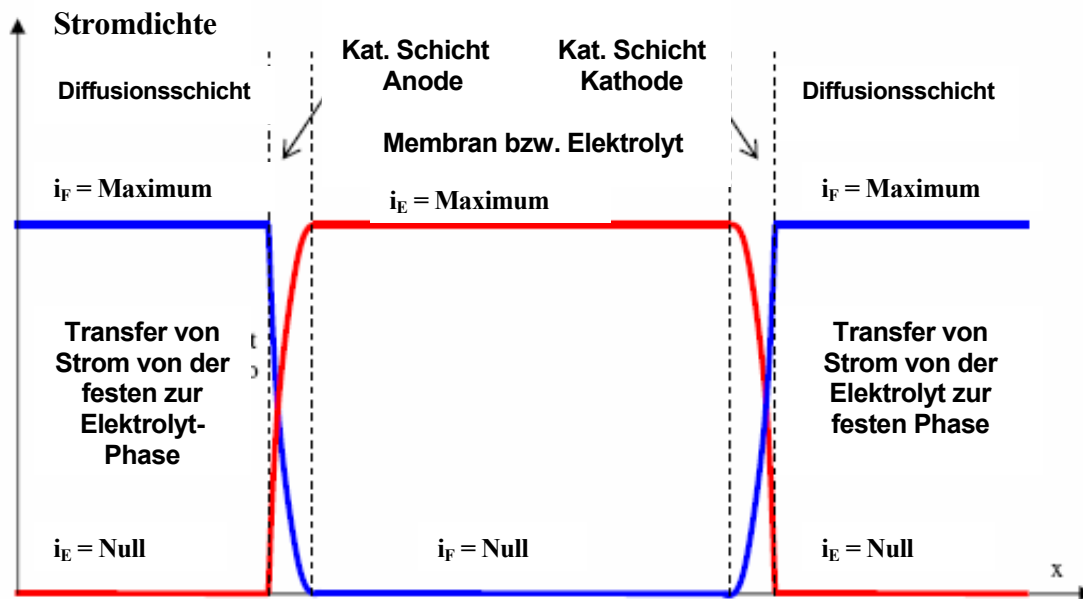


Abbildung 7.4-3: Ladungstransfer in der Elektroden- und der Elektrolyt-Phase einer PEM-Brennstoffzelle [CheddieD06].

fusionsschichten fließen. Folglich fließen durch die Membran nur die Protonen mit dem damit verbundenen elektrolytischen Strom (i_E), während durch die Diffusionsschichten nur Elektronen strömen. In der katalytischen Schicht der Kathode, in der beide Phasen in Kontakt sind, nimmt der elektrolytische Strom (i_E) entsprechend der Konsumierung von Protonen von links nach rechts ab. Der Elektronenstrom (i_F) in der festen katalytischen Schicht der Kathode nimmt von rechts nach links entsprechend der Konsumierung von Elektronen ab. In der katalytischen Schicht der Anode laufen diese Vorgänge in umgekehrter Richtung ab. Um die Ladungserhaltung zu gewährleisten, müssen die Quellterme j in den Gleichungen (7.4-49) und (7.4-50) in der Summe Null ergeben [CheddieD06].

7.5 Quell-Terme

Um die lokale Stromdichte bzw. Reaktionsrate $j_{v,i}$ in der aktiven katalytischen Schicht der jeweiligen Elektrode zu bestimmen, wird die Butler-Volmer-Kinetik verwendet, die in ihrer allgemeinen Form nach Gleichung (4.2-21) definiert ist. Die volumetrische Austauschstromdichte $j_{0,v,i}$ an der jeweiligen Elektrode kann dabei aus der flächenbezogenen Referenz-Austauschstromdichte $j_{0,i}^{\text{ref}}$, der spezifischen Oberfläche der aktiven katalytischen Schicht $a_{k,i}$, dem Molanteil x_i der an der Reduktion bzw. Oxidation beteiligten Spezies, dem Gesamtdruck P und dem Referenzdruck P_{ref} ($1,013 \cdot 10^5$ Pa) bzw. dem Konzentrations-Exponenten γ_i , der Spezies-Konzentration c_i und der Referenz-Spezies-Konzentration $c_{i,\text{ref}}$ in der jeweiligen aktiven katalytischen Schicht nach folgender Gleichung berechnet werden (siehe auch

Gleichung (4.2-30)) [CheMuna06, CheMun07]:

$$\dot{j}_{0,V,i} = a_{k,i} \cdot \dot{j}_{0,i} \left(\frac{x_i \cdot P}{P_{\text{ref}}} \right)^{\gamma_i} = a_{k,i} \cdot \dot{j}_{0,i} \left(\frac{c_i}{c_{i,\text{ref}}} \right)^{\gamma_i} \quad (7.5-1)$$

Unter der Annahme, dass die Konzentration der Protonen an der Anode und Kathode konstant ist, folgt für die Austauschstromdichte an der Anode $\dot{j}_{0,V,A}$:

$$\dot{j}_{0,V,A} = a_{k,A} \cdot \dot{j}_{0,A}^{\text{ref}} \left(\frac{x_{H_2} \cdot P}{P_{\text{ref}}} \right)^{\gamma_{H_2}} = a_{k,A} \cdot \dot{j}_{0,A}^{\text{ref}} \left(\frac{c_{H_2}}{c_{H_2,\text{ref}}} \right)^{\gamma_{H_2}} \quad (7.5-2)$$

und für die Austauschstromdichte an der Kathode $\dot{j}_{0,V,K}$:

$$\dot{j}_{0,V,K} = a_{k,K} \cdot \dot{j}_{0,K}^{\text{ref}} \left(\frac{x_{O_2} \cdot P}{P_{\text{ref}}} \right)^{\gamma_{O_2}} = a_{k,K} \cdot \dot{j}_{0,K}^{\text{ref}} \left(\frac{c_{O_2}}{c_{O_2,\text{ref}}} \right)^{\gamma_{O_2}} \quad (7.5-3)$$

Die Butler-Volmer-Gleichung lautet dann wie folgt [CheMunb06, CheMun07]:

$$\dot{j}_{V,i} = a_{k,i} \cdot \dot{j}_{0,i}^{\text{ref}} \left(\frac{x_i \cdot P}{P_{\text{ref}}} \right)^{\gamma_i} \cdot \left\{ \exp \left[\frac{\alpha_i F}{R T} \eta_{A,i} \right] - \exp \left[-\frac{(1-\alpha_i) F}{R T} \eta_{A,i} \right] \right\} \quad (7.5-4)$$

bzw.

$$\dot{j}_{V,i} = a_{k,i} \cdot \dot{j}_{0,i}^{\text{ref}} \left(\frac{c_i}{c_{i,\text{ref}}} \right)^{\gamma_i} \cdot \left\{ \exp \left[\frac{\alpha_i F}{R T} \eta_{A,i} \right] - \exp \left[-\frac{(1-\alpha_i) F}{R T} \eta_{A,i} \right] \right\} \quad (7.5-5)$$

Für die Anoden-Reaktion ist das Aktivierungs-Überpotenzial $\eta_{A,A}$ nach Gleichung (4.2-23) und für die Kathoden-Reaktion $\eta_{A,K}$ nach Gleichung (4.2-24) definiert. Das Gleichgewichtspotenzial an der Kathode $\Delta\phi_{Gl,K}$ entspricht dem reversiblen Zellpotenzial E_{rev} für die Gesamtreaktion und kann mit folgender Gleichung berechnet werden, die man durch Kombination der Gleichungen (4.1-32) und (4.1-50) erhält:

$$\Delta\phi_{Gl,K} = E_{\text{rev}}(T) = E_{\text{rev}}^0 + \frac{\Delta S(T)}{n F} (T - 298.15) + \frac{R T}{n F} \ln \left(\frac{a_{H_2} \cdot a_{O_2}^{0.5}}{a_{H_2O}^D} \right) \quad (7.5-6)$$

Die reversible Zellspannung unter Standardbedingungen E_{rev}^0 beträgt nach Gleichung (4.1-27) für eine Brennstoffzellenreaktion mit dampfförmigem Produktwasser 1.185 V. Der temperaturabhängige Entro-

pieänderungs-Term $S(T)$ für die gesamte Brennstoffzellenreaktion mit Wasser in der dampfförmigen Phase wird dabei durch Verwendung von thermodynamischen Tabellenwerten [Wark+94] mit folgender Beziehung berechnet, die im Temperaturbereich von $400 \text{ K} < T < 500 \text{ K}$ gültig ist [CheMund06, CheMun07]:

$$\Delta S(T) = (-18.449 - 0.01283 \cdot T) \cdot n \quad (7.5-7)$$

Für eine Zelltemperatur von $T = 433 \text{ K}$ ($n = 2$) ergibt sich so eine Entropieänderung von $-48 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Unter Berücksichtigung von Gleichung (7.5-7) und (4.1-53) kann Gleichung (7.5-6) jetzt wie folgt formuliert werden:

$$\Delta\phi_{\text{Gl,K}} = E_{\text{rev}}(T) = 1.185 + \left[\frac{\Delta S(T)}{n \cdot F} \right] \cdot (T - 298.15) + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2}^* \cdot p_{\text{O}_2}^{*0.5}}{p_{\text{H}_2\text{O,D}}^*} \right) \quad (7.5-8)$$

Bei einer Zelltemperatur von 433 K und atmosphärischem Druck an Anode und Kathode ergibt sich so eine reversible Zellspannung bzw. ein Gleichgewichtspotenzial an der Kathode von 1.137 V .

Für die lokale, volumetrische Stromdichte in der aktiven katalytischen Schicht der Kathode $j_{\text{V,K}}$ gilt dann:

$$j_{\text{V,K}} = a_{\text{K,K}} \cdot j_{\text{K,0}}^{\text{ref}} \left(\frac{x_{\text{O}_2} P}{P_{\text{ref}}} \right)^{\gamma_{\text{O}_2}} \cdot \left\{ \exp \left[\frac{\alpha_{\text{K}} F}{R T} (\Phi_{\text{S,K}} - \Phi_{\text{M}} - \Delta\phi_{\text{Gl,K}}) \right] - \exp \left[-\frac{(1-\alpha_{\text{K}}) F}{R T} (\Phi_{\text{S,K}} - \Phi_{\text{M}} - \Delta\phi_{\text{Gl,K}}) \right] \right\} \quad (7.5-9)$$

Für die Anode ergibt sich die lokale volumetrische Stromdichte $j_{\text{V,A}}$ entsprechend zu:

$$j_{\text{V,A}} = a_{\text{K,A}} \cdot j_{\text{A,0}}^{\text{ref}} \left(\frac{x_{\text{H}_2} P}{P_{\text{ref}}} \right)^{\gamma_{\text{H}_2}} \cdot \left\{ \exp \left[\frac{\alpha_{\text{A}} F}{R T} (\Phi_{\text{S,A}} - \Phi_{\text{M}}) \right] - \exp \left[-\frac{(1-\alpha_{\text{A}}) F}{R T} (\Phi_{\text{S,A}} - \Phi_{\text{M}}) \right] \right\} \quad (7.5-10)$$

Dabei ist α_{A} der Übertragungskoeffizient für die Anoden-Reaktion und α_{K} der Übertragungskoeffizient für die Kathoden-Reaktion. Die volumetrische Stromdichte bzw. Reaktionsrate $j_{\text{V,i}}$ ist in der katalytischen Schicht der Anode positiv und in der katalytischen Schicht der Kathode negativ. Die volumetrische Stromdichte sorgt für die Kopplung zwischen allen Variablen, da diese in allen anderen Quell-Termen, bis auf die ohmsche Erwärmung S_{Ohm} , enthalten ist. In der aktiven katalytischen Schicht der Anode wird

Wasserstoff verbraucht:

$$S_{H_2} = -j_{V,A} \cdot \frac{M_{H_2}}{2F} = n_{H_2} \cdot M_{H_2} [\text{kg m}^{-3}\text{s}^{-1}] \text{ oder } S_{H_2} = -\frac{j_{V,A}}{2F} [\text{mol m}^{-3}\text{s}^{-1}] \quad (7.5-11)$$

In der aktiven katalytischen Schicht der Kathode wird Sauerstoff verbraucht:

$$S_{O_2} = j_{V,K} \cdot \frac{M_{O_2}}{4F} = n_{O_2} \cdot M_{O_2} [\text{kg m}^{-3}\text{s}^{-1}] \text{ oder } S_{O_2} = \frac{j_{V,K}}{4F} [\text{mol m}^{-3}\text{s}^{-1}] \quad (7.5-12)$$

In der aktiven katalytischen Schicht der Kathode wird Wasser erzeugt:

$$S_{H_2O} = -j_{V,K} \cdot \frac{M_{H_2O}}{2F} = n_{H_2O} \cdot M_{H_2O} [\text{kg m}^{-3}\text{s}^{-1}] \text{ oder } S_{H_2O} = -\frac{j_{V,K}}{2F} [\text{mol m}^{-3}\text{s}^{-1}] \quad (7.5-13)$$

In den Gleichungen (7.5.11) – (7.5-13) stellt dabei n_{H_2} die lokale Wasserstoff-Verbrauchsrate, n_{O_2} die lokale Sauerstoff-Verbrauchsrate und n_{H_2O} die lokale Wasserdampf-Erzeugungsrate dar.

Die ohmschen Widerstandsverluste ΔV_{Ohm} in der Brennstoffzelle sind nach Gleichung (4.2-37) proportional zur lokalen flächenbezogenen Stromdichte i und dem inneren Zellwiderstand R_i , der sich aus dem ionischen Widerstand $R_{i,I}$, dem elektronischen Widerstand $R_{i,E}$ und dem Kontaktwiderstand $R_{i,K}$ zusammensetzt (siehe Kapitel 4.2.5). Da der Kontaktwiderstand eigentlich nur durch Messungen bestimmbar ist, werden bei der Bestimmung der ohmschen Verluste in der Simulationsrechnung nur die infolge des elektronischen und des ionischen Ladungsflusses entstehenden Verluste berücksichtigt. Die durch die ohmschen Widerstandsverluste erzeugte Wärmeleistung (in W/m^3), die dem ohmschen Quellterm S_{Ohm} entspricht, kann dabei nach folgender Gleichung berechnet werden [Che-Mun07]:

$$S_{\text{ohm}} = j_M^2 \cdot R_{i,I} \cdot l_M + j_F^2 \cdot R_{i,E} \cdot (2 \cdot l_{\text{Diff}} + l_{KA} + l_{KK}) = \frac{j_M^2}{\sigma_M^{\text{eff}}} + \frac{j_F^2}{\sigma_F^{\text{eff}}} \quad (7.5-14)$$

j_M steht dabei für die Stromdichte im Elektrolyten bzw. der Membran, j_F für die Stromdichte in den festen Schichten (Gasdiffusions- und katalytische Schichten), σ_M^{eff} für die effektive ionische bzw. protonische Leitfähigkeit in der Membran, σ_F^{eff} für die effektive elektronische Leitfähigkeit in den festen Schichten, l_M für die Dicke der Membran, l_{Diff} für die Dicke der Diffusionsschicht, und l_{KA} für die Dicke der katalytischen Schicht an der Anode und l_{KK} für die Dicke der katalytischen Schicht an der Kathode. Die

ohmsche Verlustwärmeleistung ist dabei in den einzelnen Schichten unterschiedlich [Barbir05]:

$$\text{Gasdiffusionsschichten : } S_{\text{Ohm}} = \frac{j_F^2}{\sigma_F^{\text{eff}}} \quad (7.5-15)$$

$$\text{Katalytische Schichten : } S_{\text{Ohm}} = \frac{j_F^2}{\sigma_F^{\text{eff}}} + \frac{j_M^2}{\sigma_M^{\text{eff}}} \quad (7.5-16)$$

$$\text{Membran bzw. Elektrolyt : } S_{\text{Ohm}} = \frac{j_M^2}{\sigma_M^{\text{eff}}} \quad (7.5-17)$$

Die Wärmeerzeugung in der Brennstoffzelle hängt jedoch nicht nur von S_{Ohm} , sondern auch noch von der Reaktionswärme S_{Reak} ab, die in den katalytischen Schichten von Anode und Kathode erzeugt wird. Diese hängt von der Entropie der Reaktion und den Irreversibilitäten verbunden mit dem Aktivierungs-Überpotenzial ab [CheMun07]. Für die katalytische Schicht der Kathode gilt:

$$S_{\text{Reak,Ka}} = j_{V,k} \left(\eta_{A,K} + \frac{T \Delta S(T)}{n F} \right) = j_{V,k} \left(\phi_{S,K} - \phi_M - \Delta \phi_{\text{Gl,K}} + \frac{T \Delta S(T)}{n F} \right) \quad (7.5-18)$$

Da das Gleichgewichtspotenzial an der Anode Null ist, folgt für die entstehende Reaktionswärme in der katalytischen Schicht der Anode:

$$S_{\text{Reak,An}} = j_{V,A} \cdot \eta_{A,A} = j_{V,A} \cdot (\phi_{S,A} - \phi_M) \quad (7.5-19)$$

Der gesamte Wärme-Quellterm S_w (in W/m^3) in den katalytischen Schichten berechnet sich folglich aus der Addition der ohmschen und der Reaktions-Verlustwärmeleistung. Für die katalytischen Schichten von Anode und Kathode folgt dann:

$$\text{Kathode : } S_{w,Ka} = S_{\text{Ohm}} + S_{\text{Reak,Ka}} = \frac{j_F^2}{\sigma_F^{\text{eff}}} + \frac{j_M^2}{\sigma_M^{\text{eff}}} + j_{V,k} \left(\phi_{S,K} - \phi_M - \Delta \phi_{\text{Gl,K}} + \frac{T \Delta S(T)}{n F} \right) \quad (7.5-20)$$

$$\text{Anode : } S_{w,An} = S_{\text{Ohm}} + S_{\text{Reak,Am}} = \frac{j_F^2}{\sigma_F^{\text{eff}}} + \frac{j_M^2}{\sigma_M^{\text{eff}}} + j_{V,A} (\phi_{S,A} - \phi_M) \quad (7.5-21)$$

Der Anteil von $S_{w,Ka}$ an der gesamten Verlustwärme ist dabei auf Grund des Gleichgewichtspotenzials wesentlich höher als der Anteil von $S_{w,An}$. Die Reaktionswärme entsteht nur in den katalytischen Schich-

ten, in allen anderen festen Schichten entsteht die Wärme nur auf Grund ohmscher Widerstandsverluste. Die elektrische und die ionische Leitfähigkeit müssen dabei auf Grund der Porosität in den festen Schichten nach einer Bruggemann-Korrelation effektiv korrigiert werden, die in ihrer allgemeinen Form wie folgt formuliert ist [CheMuna06]:

$$\sigma_{\text{eff}} = \sigma \cdot \varepsilon^{1.5} \quad (7.5-22)$$

ε ist dabei der Volumenanteil, der durch die Phase ausgefüllt wird, in der der entsprechende Strom fließt. Für eine korrekte Bestimmung der Leitfähigkeiten muss der Einfluss der Materialzusammensetzung und der Porosität in den katalytischen Schichten in Gleichung (7.5-22) berücksichtigt werden. Die entsprechend modifizierten Gleichungen zur Bestimmung der effektiven ionischen und elektronischen Leitfähigkeiten in den katalytischen Schichten werden in Abschnitt 7.8 beschrieben.

7.6 Gebiets-Eigenschaften und Anfangsbedingungen

Die Fluid-Dichte ρ im Navier-Stokes-Anwendungsmodus (NS-M) wird nach dem allgemeinen Gasgesetz mit den Gleichungen (7.4-13) und (7.4-35) berechnet; an der Kathode werden die Molanteile x_i der einzelnen Spezies in der Gasmischung mit dem Maxwell-Stefan-Anwendungsmodus bestimmt (siehe Gleichung (7.6-1)). Die dynamische Viskosität η des Gasgemischs Wasserdampf/Luft an der Kathode wird nach Gleichung (7.4-7) berechnet. Äußere Volumenkräfte sind nicht vorhanden bzw. werden nicht berücksichtigt. Als Anfangsbedingung werden sowohl der Geschwindigkeits-Vektor $\vec{u}(t_0)$ als auch der Druck $p(t_0)$ auf Null gesetzt.

Mit dem Darcy-Anwendungsmodus (D-M) wird sowohl auf Anoden- als auch auf Kathodenseite der Druckgradient in den Diffusions- und in den katalytischen Schichten berechnet. Die Fluid- bzw. Gas-Dichte wird wie im NS-M mit den Gleichungen (7.4-13) und (7.4-35) berechnet. Wie im NS-M muss in den Schichten der Kathode der Molanteil der einzelnen Spezies in der Gasmischung $x_{\text{Mstef},i}$ mit dem Maxwell-Stefan-Anwendungsmodus bestimmt werden und als Druck wird mit p_{Darcy} die abhängige Variable des D-M als veränderlicher Druckwert in die Gleichung eingesetzt:

$$\rho = \frac{\left(\sum_i x_{\text{Mstef},i} \cdot M_i \right) \cdot p_{\text{Darcy}}}{R \cdot T} \quad (7.6-1)$$

Die Gas-Permeabilität κ in den einzelnen Schichten ist unterschiedlich und wird im hier untersuchten Druck- und Temperaturbereich vereinfachend als konstant angenommen (Gas-Permeabilitäten in den einzelnen Schichten siehe Tabelle 7.8-1 bis 7.8-3). Die Temperaturabhängigkeit der dynamischen Viskosität η wird analog wie im NS-M bestimmt. Quellterme sind nicht existent. Als Anfangsbedingung wird die abhängige Variable $p_{\text{Darcy}}(t_0)$ auf den Druck am Eingang des jeweiligen Gaskanals gesetzt.

Der Maxwell-Stefan-Diffusions-und-Konvektions-Anwendungsmodus (MSDK-M) dient zur Bestimmung der Massentransport-Vorgänge im Gaskanal und in den porösen Schichten der Kathode. Die effektiven binären Gas-Paar-Diffusionskoeffizienten werden dabei nach den Gleichungen (7.4-33) und (7.4-34) berechnet. Die Dichte der Gasmischung ρ_M wird wie im D-M unter Berücksichtigung der Molanteile der einzelnen Spezies nach Gleichung (7.6-1) berechnet.

Über den Druck und die Fließgeschwindigkeit der Gasmischung erfolgt die Kopplung im MSDK-M mit den anderen Anwendungsmodulen:

Im Gaskanal erfolgt die Kopplung mit den abhängigen Variablen des NS-M:

Druck p :	p_{NS} – Strömungsdruck im NS-M
x-Geschwindigkeit u :	u_{NS} – Strömungsgeschwindigkeit in x-Richtung im NS-M
y-Geschwindigkeit v :	v_{NS} – Strömungsgeschwindigkeit in y-Richtung im NS-M

In der Diffusionsschicht und in der katalytischen Schicht der Kathode erfolgt die Kopplung mit dem D-M:

Druck p :	p_{Darcy} – Druck im D-M
x-Geschwindigkeit u :	u_{Darcy} – Strömungsgeschwindigkeit in x-Richtung im D-M
y-Geschwindigkeit v :	v_{Darcy} – Strömungsgeschwindigkeit in y-Richtung im D-M

Über die Reaktionsrate der jeweiligen Spezies Sauerstoff w_{O_2} und Wasserdampf $w_{\text{H}_2\text{O}}$ in der katalytischen Schicht der Kathode erfolgt die Kopplung mit den entsprechenden Quelltermen nach den Gleichungen (7.5-9), (7.5-12) und (7.5-13). In den anderen Schichten der Kathode ist die Reaktionsrate der Spezies Null.

Als Anfangsbedingung werden die Massenanteile des Sauerstoffs $w_{\text{O}_2}(t_0)$ und des Wasserdampfs $w_{\text{H}_2\text{O}}(t_0)$ auf die jeweiligen Massenanteile am Eingang des Kathoden-Gaskanals gesetzt.

Der Massentransport von Wasserstoff im Gaskanal und in den porösen Schichten auf der Anodenseite wird mit dem Konvektions-und-Diffusions-Anwendungsmodus (KD-M) modelliert. Der Selbstdiffusionskoeffizient der einzigen vorhandenen Spezies Wasserstoff wird dabei nach Gleichung (7.4-40) berechnet und mit Gleichung (7.4-34) an das effektive Diffusionsvermögen in den porösen Schichten angepasst. Analog dem MSDK-M erfolgt die Kopplung mit den Quelltermen im KD-M nach den Gleichungen (7.5-10) und (7.5-11) über die Reaktionsrate in der katalytischen Schicht der Anode. In den anderen Schichten der Anode ist die Reaktionsrate Null. Über die Strömungsgeschwindigkeiten in den porösen Schichten der Anode erfolgt die Kopplung des KD-M mit dem D-M und im Gaskanal der Anode erfolgt die Kopplung des DK-M mit dem NS-M wie im vorhergehenden Absatz beschrieben.

Als Anfangsbedingung wird die H_2 -Konzentration auf den Wert gesetzt, der sich aus dem Reziprok-Wert des molaren Wasserstoffvolumens am Eintritt des Anoden-Gaskanals ergibt.

Die Ladungsvorgänge in den porösen Schichten der festen Elektroden werden mit dem Leitfähige-Medien-Gleichstrom-Anwendungsmodus (LMG-M) modelliert. Dabei wird die elektrische Leitfähigkeit in den Diffusionsschichten und in den katalytischen Schichten im hier untersuchten Druck- und Temperaturbereich vereinfachend als konstant angenommen (siehe Tabelle 7.8-1 bis 7.8-3). Eine äußere Stromdichte ist nicht vorhanden. Das elektrische Potenzial wird in den Anodenschichten auf den Anfangswert Null und in den kathodenseitigen Elektrodenschichten auf den Wert der Zellspannung gesetzt. Über die Stromquelle in den katalytischen Schichten erfolgt die Kopplung mit der Butler-Volmer-Kinetik nach Gleichung (7.5-9) für die Kathode und nach Gleichung (7.5-10) für die Anode [Miley+06].

Die Ladungsvorgänge in der Membran und in den katalytischen Schichten werden ebenfalls mit dem LMG-M modelliert. Die ionische Leitfähigkeit in der Membran wird in Abhängigkeit vom Phosphorsäure-Zusatzgrad X und anderen Parametern nach Gleichung (7.8-2) bestimmt. Die ionische Leitfähigkeit in den katalytischen Schichten wird ebenfalls nach Gleichung (7.8-2) bestimmt; hier muß die ionische Leitfähigkeit jedoch mit Hilfe der Gleichungen (7.8-7) bis (7.8-11) korrigiert werden. Eine äußere Stromdichte ist in der Membran nicht vorhanden und das elektrische Potenzial wird in allen Schichten auf den Anfangswert Null gesetzt. Über die Stromquelle in den katalytischen Schichten erfolgt ebenfalls die Kopplung mit der Butler-Volmer-Kinetik wie bei den Elektroden beschrieben. Hier ist allerdings auf die Umkehrung des Vorzeichens bei den Quelltermen zu achten.

Die Wärmeerzeugung und Wärmeübertragung in der Zelle wird mit dem Konvektions-und-Wärmeleitungs-Anwendungsmodus (KWL-M) modelliert. Die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit in den Gaskanälen und die spezifischen Wärmekapazität der Gase in allen Schichten wird mit Polynomansätzen aus der COMSOL-Stoffdatenbank berechnet (siehe Anhang A.1.2). Die temperaturabhängige spezifische Wärmekapazität des Gasgemischs c_{GM} in den kathodenseitigen Schichten wird dabei aus den veränderlichen Molanteilen $x_{MStef,i}$, den Molmassen M_i und den spezifischen Wärmekapazitäten $c_i(T)$ der einzelnen Spezies nach folgender Gleichung berechnet:

$$c_{GM}(T) = \frac{\sum_i x_{MStef,i} \cdot M_i}{\sum_i x_i \cdot M_i} \cdot c_i(T) \quad (7.6-2)$$

Die thermische Leitfähigkeit in den Diffusions- und den katalytischen Schichten wird dabei im hier untersuchten Druck- und Temperaturbereich vereinfachend als konstant betrachtet (Werte siehe Tabelle 7.8-1 bis 7.8-3). Im Kathoden-Gaskanal wird die thermische Leitfähigkeit der Gasmischung aus den thermischen Leitfähigkeiten und den Molanteilen der einzelnen Spezies wie bei der spezifischen Wärmekapazität nach Gleichung (7.6-2) berechnet. Die Dichte des Gases bzw. der Gasmischung in den einzelnen Schichten wird nach Gleichung (7.6-1) bestimmt.

Über die Fließ- bzw. Strömungsgeschwindigkeit des Gases bzw. der Gasmischung in den verschiedenen Schichten, mit Ausnahme der Membran, erfolgt die Kopplung des KWL-M mit dem NS-M (Gaskanal Anode und Kathode) und dem D-M (Diffusions- und katalytische Schichten) wie im MSDM-K (siehe vorhergehende Seite). Als Anfangsbedingung wird die Temperatur in den Gaskanälen und in allen anderen Schichten auf die Zell-Betriebstemperatur gesetzt. Über die Wärmequelle erfolgt die Kopplung mit der ohmschen Verlustwärme und der Reaktionswärme nach den Gleichungen (7.5-15) bis (7.5-21) in den einzelnen Schichten.

7.7 Randbedingungen

Auf allen inneren Rändern bzw. Grenzen wird Kontinuität vorausgesetzt.

Im NS-M wird am Einlass des Anoden- und Kathoden-Gaskanals die Randbedingung Laminare Eingangsströmung gewählt und die Durchschnitts-Strömungsgeschwindigkeit des Gases bzw. des Gasgemischs im NS-M spezifiziert, da die Gasversorgungs-Volumenströme und die Kanalgeometrie gegeben

sind. Die entsprechenden Randbedinungs-Gleichungen lauten wie folgt:

$$\begin{aligned} L_{\text{Eing}} = \nabla \cdot \left[\rho \mathbf{I} - \eta \left(\nabla_t \vec{u} + \left(\nabla_t \vec{u} \right)^T \right) \right] &= -\vec{n} p_{\text{Eing}} \\ \nabla_t \vec{u} &= 0 \end{aligned} \quad (7.7-1)$$

L_{Eing} steht in Gleichung (7.7-1) dabei für die Eingangslänge, d. h. für die Länge der Strecke vor dem Eintritt in den Gaskanal, in der sich die laminare Strömung ausbilden kann und p_{Eing} steht für den Druck am Eingang des Gaskanals. Der Eingangsdruck wird hier jedoch nicht spezifiziert, sondern alternativ die Durchschnittsgeschwindigkeit des Gasversorgungs-Volumenstroms u_0 am Gaskanal-Eingang.

Am Austritt bzw. Auslass der Gaskanäle wird eine Druck-Randbedingung spezifiziert:

$$p = p_0 \quad (7.7-2)$$

p_0 steht dabei für den Druck am Ausgang des Kathoden- bzw. des Anoden-Gaskanals.

An den Kanalwänden herrschen Haftbedingungen, d.h. es findet kein Gleiten statt, so dass dort die No-Slip-Randbedingung gewählt wird:

$$\vec{u} = 0 \quad (7.7-3)$$

An der Grenze vom Gaskanal zur Diffusionsschicht erfolgt die Kopplung des Geschwindigkeits-Vektors im NS-M mit den aus dem D-M berechneten Strömungsgeschwindigkeiten über die Randbedingung Geschwindigkeit am Einlass:

$$\begin{aligned} x - \text{Geschwindigkeit} : \vec{u} &= \vec{u}_0 = u_{\text{Darcy}} \\ y - \text{Geschwindigkeit} : \vec{u} &= \vec{v}_0 = v_{\text{Darcy}} \end{aligned} \quad (7.7-4)$$

Im D-M werden an der Grenzschicht Gaskanal-Diffusionsschicht Druckbedingungen spezifiziert und der im NS-M berechnete Druck p_{NS} wird über diese Randbedingung mit dem Druck p_0 aus dem D-M gekoppelt:

$$p_0 = p_{\text{NS}} \quad (7.7-5)$$

Auf allen anderen Rändern werden Isolations-/Symmetrie-Randbedingungen vorgegeben:

$$-\vec{n} \cdot \vec{u} = 0 \quad \text{und} \quad \vec{u} = -\frac{\kappa}{\eta} \nabla p \text{Darcy} \quad (7.7-6)$$

Im MSDK-M werden am Eingang des Kathoden-Gaskanals die Massenanteile von Sauerstoff und Wasserdampf vorgegeben:

$$w_{O_2} = w_{O_2_0} \quad \text{und} \quad w_{H_2O} = w_{H_2O_0} \quad (7.7-7)$$

Am Ausgang des Kathoden-Gaskanals werden konvektive Flussbedingungen für die einzelnen Komponenten spezifiziert:

$$\text{Für } O_2: \quad \vec{n} \cdot \left(-\rho w_{O_2} \sum_k D_{2k} (\nabla x_k + (x_k - w_k) \nabla p / p) + D^T \nabla T / T \right) = 0 \quad (7.7-8)$$

$$\text{Für } H_2O: \quad \vec{n} \cdot \left(-\rho w_{H_2O} \sum_k D_{2k} (\nabla x_k + (x_k - w_k) \nabla p / p) + D^T \nabla T / T \right) = 0 \quad (7.7-9)$$

Auf allen anderen Rändern herrschen Isolations-/Symmetrie-Randbedingungen für die einzelnen Komponenten:

$$\text{Für } O_2: \quad \vec{n} \cdot \left(-\rho w_{O_2} \sum_k D_{2k} (\nabla x_k + (x_k - w_k) \nabla p / p) + D^T \nabla T / T + \rho w_{O_2} \vec{u} \right) = 0 \quad (7.7-10)$$

$$\text{Für } H_2O: \quad \vec{n} \cdot \left(-\rho w_{H_2O} \sum_k D_{2k} (\nabla x_k + (x_k - w_k) \nabla p / p) + D^T \nabla T / T + \rho w_{H_2O} \vec{u} \right) = 0 \quad (7.7-11)$$

Im DK-M wird am Eintritt des Anoden-Gaskanals eine Konzentrations-Randbedingung spezifiziert, bei der die Konzentration des Wasserstoffs w_{H_2} auf den Reziprok-Wert des molaren Wasserstoffvolumens $w_{H_2_0}$ gesetzt wird (siehe Anfangsbedingung Abschnitt 7.6):

$$w_{H_2} = w_{H_2_0} \quad (7.7-12)$$

Am Ausgang des Anoden-Gaskanals wird für den Wasserstoff eine konvektive Fluss-Randbedingung vorgegeben:

$$\vec{n} \cdot (D \nabla w_{H2}) = 0 \quad (7.7-13)$$

Auf allen anderen Rändern herrschen Isolations-/Symmetrie-Randbedingungen:

$$\vec{n} \cdot (-D \nabla w_{H2} + w_{H2} \vec{u}) = 0 \quad (7.7-14)$$

Im LMG-M für die Elektroden wird das elektrische Potenzial der festen Phase an der Schnittstelle Gaskanal/Diffusionsschicht auf Anodenseite mit der entsprechenden Randbedingung auf Null und an der Schnittstelle Gaskanal/Diffusionsschicht auf Kathodenseite wird dieses Potenzial auf die Betriebszellenspannung V_{Zelle} gesetzt:

$$\begin{aligned} \text{An der Anode} : V_0 &= 0 \\ \text{An der Kathode} : V_0 &= V_{Zelle} \end{aligned} \quad (7.7-15)$$

Auf allen anderen Rändern im LMG-M für die Elektroden und im LMG-M für die Membran wird die Randbedingung Elektrische Isolation spezifiziert:

$$\vec{n} \cdot \vec{J} = 0 \quad (7.7-16)$$

Im KL-M wird die Temperatur T_0 am Eingang und an der äußeren Wand der Gaskanäle auf die Temperatur der Brennstoffzelle T_z gesetzt:

$$T_0 = T_z \text{ bzw. } temp = temp_0 \quad (7.7-17)$$

Am Ausgang der Gaskanäle wird im KL-M eine konvektive Flussbedingung spezifiziert:

$$\vec{n} \cdot (-k \nabla temp) = 0 \quad (7.7-18)$$

Auf allen anderen Rändern bzw. Grenzen herrscht thermische Isolierung:

$$\vec{n} \cdot (-k \nabla temp) = 0 \quad (7.7-19)$$

7.8 Konstitutive Beziehungen und Nominale Stoffeigenschaften

Wie in Kapitel 5.6 erläutert, handelt es sich bei der in den experimentellen Untersuchungen verwendeten Celtec-HT-MEA um eine PBI-Membran, die nach dem Sol-Gel- bzw. PPA-Verfahren hergestellt wurde. Bis auf die ionische Leitfähigkeit der Membran, die Größe des mittleren Katalysator-Partikeldurchmessers und der Katalysator-Beladung konnten vom Hersteller keine weiteren Angaben zu physikalischen Stoffdaten der HT-MEA in Erfahrung gebracht werden. Für die Durchführung der numerischen Simulationsrechnung sind jedoch zahlreiche weitere physikalische Stoffparameter der HT-MEA, wie z. B. elektrische und thermische Leitfähigkeiten oder Austauschstromdichten, erforderlich. Da der Brennstoffzellen-Prüfstand noch nicht mit der erforderlichen Messtechnik ausgestattet ist, konnten diese Parameter nicht experimentell bestimmt werden und mussten deshalb durch Literaturrecherchen ermittelt bzw. geschätzt werden.

J. Mader et al. [Scherer+08] berichten, dass eine der ersten PBI-Polymere, die mittels des Sol-Gel- bzw. PPA-Prozesses synthetisiert wurden, m-PBI war. Es wird angenommen, dass die hier verwendete PBI-Membran ebenfalls auf diesem Wege hergestellt wurde. Für derartige PBI-Membranen werden X-Werte (X: Anzahl der Phosphorsäuremoleküle pro PBI-Wiederholungseinheit) von 14 – 26 angegeben. Huth [Huth+08] berichtet, dass er bei seinen Untersuchungen eine PBI-Membran mit einer ionischen Leitfähigkeit von 22 S m^{-1} (160°C) bei einem Phosphorsäuregehalt von 83 Gew.-% und $X=15$ Phosphorsäuremolekülen pro PBI-Wiederholungseinheit verwendet. Dies sind vergleichbare Leitfähigkeitswerte, wie bei der hier verwendeten Celtec PBI-Membran. Für die Berechnung wird deshalb eine ionische Leitfähigkeit von 20 S m^{-1} (160°C) bei einem Phosphorsäuregehalt von 85 – 95 Gew.-% und einem X-Wert von 15 für die PBI-Membran zu Grunde gelegt. Zur Bestimmung der Austauschstromdichte in der PBI-Membran muß der Volumenanteil der amorphen Phosphorsäure im Elektrolyten ε_{PS} ermittelt werden. Dieser hängt von der Anzahl der Mole der vorhandenen freien Säure nach folgender Gleichung ab [Liu+06, CheMun07]:

$$\varepsilon_{\text{PS}} = \left(\frac{4.81}{X - 2} + 1 \right)^{-1} \quad (7.8-1)$$

Der Anteil der Phosphorsäure in der Membran wird durch die Konzentration der Säurelösung beim Herstellungsprozeß bestimmt. Weiterhin hängt die Phosphorsäurekonzentration in der Membran von den Betriebsbedingungen ab. Es hat sich gezeigt, dass für die meisten Brennstoffzellen-Anwendungen die Phosphorsäure-Konzentration in der PBI-Membran im Bereich von 85 bis 95 Gew. % liegt [Liu+06, Li+04].

Die ionische Leitfähigkeit in der Membran σ_M hängt sowohl von der Zelltemperatur als auch vom Säure-Zusatzgrad ab. Für die Berechnungen in dieser Arbeit wird folgende Gleichung verwendet, um die Leitfähigkeit in der PBI-Membran zu bestimmen [Bjerr+01]:

$$\sigma_M = \frac{100}{T} \exp \left[8.0219 - \left(\frac{2605.6 - 70.1 \cdot X}{T} \right) \right] \quad (7.8-2)$$

Bei einem Säure-Zusatzgrad von 15 und einer Zelltemperatur von 433 K ergibt sich so eine ionische Membranleitfähigkeit von 19.455 S m^{-1} . Die Austauschstromdichte für die kathodische Sauerstoff-Reduktions-Reaktion $j_{0,K}^{\text{PBI}}$ mit Pt als Katalysator, der in Kontakt mit Phosphorsäure versetztem PBI steht, kann nach folgender Gleichung bestimmt werden [Liu+06]:

$$\log(j_{0,K}^{\text{PBI}}) = \log(j_{0,K}^{\text{PS}}) - 4.16(1 - \varepsilon_{\text{PS}}) \quad (7.8-3)$$

Die kathodische Austauschstromdichte in 85 – 95 Gew. % - Phosphorsäure $j_{0,K}^{\text{PS}}$ kann dabei nach einer Korrelation von Huang et al. [CheMun07] bestimmt werden, die auf Grund der erhöhten Leitfähigkeit und des erhöhten Phosphorsäureanteils von Sol-Gel-PBI-Membranen entsprechend modifiziert wurde:

$$\log j_{0,K}^{\text{PS}} = 3.509 - \frac{2720}{T} \quad (7.8-4)$$

Daten über die Transporteigenschaften von Wasserstoff in Phosphorsäure-Systemen sind so gut wie nicht erhältlich. Wie in Kapitel 4.2.5 bereits erläutert, ist die Wasserstoff-Oxidation an der Anode wesentlich schneller als die Sauerstoff-Reduktion an der Kathode. Für die Berechnungen in dieser Arbeit wird deshalb angenommen bzw. vorausgesetzt, dass die Austauschstromdichte $j_{0,A}^{\text{PBI}}$ für die Anodenreaktion in einer PBI-Membran ca. 10^5 -mal höher ist als für die Kathodenreaktion [Barbir05, Savin+04]:

$$j_{0,A}^{\text{PBI}} = 10^5 \cdot j_{0,K}^{\text{PBI}} \quad (7.8-5)$$

Zur Bestimmung der lokalen volumetrischen Stromdichte muss die effektive Oberfläche der katalytischen Region pro Einheits- oder Agglomerat-Volumen a_K nach folgender Gleichung berechnet werden [CheMun06]:

$$a_K = \frac{6 \cdot L_{\text{Pt}}}{\rho_{\text{Pt}} \cdot d_{\text{Pt}} \cdot l_K} \quad (7.8-6)$$

L_{Pt} steht dabei in Gleichung (7.8-6) für die Platinkatalysator-Beladung, d_{Pt} für den mittleren Partikel-Durchmesser des Platin-Katalysators, ρ_{Pt} für die Dichte von Platin und l_K für die Dicke der jeweiligen ka-

talytischen Schicht. Die elektronische Leitfähigkeit σ_{EK} und die ionische Leitfähigkeit σ_{IK} (entspricht σ_M) in den katalytischen Schichten müssen nach folgenden Korrelationen effektiv an die Eigenschaften des porösen Mediums angepasst werden:

$$\sigma_{EK,eff} = \sigma_{EK} \cdot \varepsilon_{EK}^{1.5} \quad \text{und} \quad \sigma_{IK,eff} = \sigma_{IK} \cdot \varepsilon_{IK}^{1.5} \quad (7.8-7)$$

In Gleichung (7.8-7) ist σ_{EK} dabei der Volumanteil des Kohlenstoffs in der katalytischen Schicht (entsprechend der festen elektronenleitenden Phase innerhalb der katalytischen Schicht), der nach folgender Korrelation bestimmt werden kann [CheddieD06]:

$$\varepsilon_{EK} = \frac{\varepsilon_{Pt} \cdot \rho_{Pt}}{g_{Pt} \cdot \rho_K} \quad (7.8-8)$$

g_{Pt} entspricht dabei dem Gewichtsanteil des Platins in der Kohlenstoff-Matrix (gewöhnlich 10 – 20 % bzw. 0.1 – 0.2), ρ_K der Dichte von Kohlenstoff und ε_{Pt} dem Volumenanteil des Platins innerhalb der katalytischen Region, der wie folgt berechnet werden kann:

$$\varepsilon_{Pt} = \frac{L_{Pt}}{\rho_{Pt} \cdot l_K} \quad (7.8-9)$$

Unter der Annahme, dass das restlich verbleibende Volumen der katalytischen Schicht durch die elektrolytische Phase ausgefüllt wird, kann der Volumenanteil des Elektrolyts ε_{IK} wie folgt bestimmt werden:

$$\varepsilon_{IK} = 1 - \varepsilon_{Pt} - \varepsilon_{EK} \quad (7.8-10)$$

Bei den Simulationsrechnungen wurden für die einzelnen Schichten in der Brennstoffzelle folgende nominale physikalische Stoffeigenschaften verwendet (Werte bei 433 K, 1 bar):

Tabelle 7.8-1: Nominale Stoffeigenschaften PBI-Membran bei 433 K und 1 bar

Nominale Membran- bzw. Elektrolyt-Eigenschaften [Bjerr+01, Bjerr+03, CheddieD06, Huth+08]		
Thermische Leitfähigkeit $\lambda_{th,M}$	40	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
Ionische Leitfähigkeit σ_M (Gleichg. 7.8-2)	19.455	S m^{-1}
Säurezusatz- bzw. Dotierungsgrad X	15 (geschätzt)	-
Volumenanteil der amorphen Phosphorsäure ε_{PS} (Gleichg. 7.8-1)	0.73	-
Dichte PBI-Membran ρ_M	1300	kg m^{-3}
Spezifische Wärmekapazität $c_{p,M}$	765.1	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$

Tabelle 7.8-2: Nominale Stoffeigenschaften Diffusionsschichten PBI-MEA bei 433 K und 1 bar.

Nominale Eigenschaften Diffusionsschichten [Kongst+07, Li+05, CheddieD06]		
Thermische Leitfähigkeit $\lambda_{th,D}$	1.15	$W\ m^{-1}\ K^{-1}$
Elektrische Leitfähigkeit σ_D	300 (geschätzt)	$S\ m^{-1}$
Porosität ε_D	0.4	-
Gas-Permeabilität κ_D	1.8×10^{-11}	m^2

Tabelle 7.8-3: Nominale Stoffeigenschaften katalytische Schichten PBI-MEA bei 433 K und 1 bar

Nominale Eigenschaften Katalytische Schichten [BernVer91, CheddieD06]		
Lokale volumetrische Referenz-Austauschstromdichte Anode $a_{K,A} \cdot j_{A,0}^{ref}$ (Glg. 7.8-1, 7.8-3, 7.8-4 und 7.8-6)	1.431×10^8	$A\ m^{-3}$
Lokale volumetrische Referenz-Austauschstromdichte Kathode $a_{K,K} \cdot j_{K,0}^{ref}$ (Glg. 7.8-1, 7.8-3, 7.8-4, 7.8-5 und 7.8-6)	8.945×10^2	$A\ m^{-3}$
Porosität ε	0.1	-
Volumenanteil Kohlenstoff ε_{EK} (Glg. (7.8-8))	0.278	-
Volumenanteil Platin ε_{Pt} Glg. (7.8-9)	0.006	-
Volumenanteil Elektrolyt ε_{IK} (Glg. (7.8-10))	0.716	-
Ionische Leitfähigkeit $\sigma_{IK} = \sigma_M$ (Glg. (7.8-2))	19.455	$S\ m^{-1}$
Elektrische Leitfähigkeit σ_{EK}	5000	$S\ m^{-1}$
Ladungs-Übertragungskoeffizient Anode α_A	0.5	-
Ladungs-Übertragungskoeffizient Kathode α_K	1	-
Konzentrations-Parameter Anode γ_A	0.5	-
Konzentrations-Parameter Kathode γ_K	1	-
Gas-Permeabilität Anode κ_A	1.2×10^{-14}	m^2
Gas-Permeabilität Kathode κ_K	5.5×10^{-15}	m^2
Thermische Leitfähigkeit λ_k	15 (geschätzt)	$W\ m^{-1}\ K^{-1}$
Massenbeladung Pt-Katalysator Kathode	0.0075	$kg\ m^{-2}$
Massenbeladung Pt-Katalysator Anode	0.01	$kg\ m^{-2}$
Mittlerer Partikel-Durchmesser Pt-Katalysator d_{Pt}	5×10^{-9}	m

Für die Fluide wurden folgende Stoffeigenschaften in der Simulationsrechnung verwendet (Werte bei 160 °C bzw. 433 K):

Tabelle 7.8-4: Nominale Fluid-Stoffeigenschaften bei 433 K [COMSOL-Stoffdatenbank]

Nominale Fluid-Eigenschaften					
Stoffeigenschaft	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Wasserdampf	SI-Einheit
Molmasse M	2×10^{-3}	32×10^{-3}	28×10^{-3}	18×10^{-3}	kg mol^{-1}
Thermische Leitfähigkeit λ_{th}	0.2553	0.0367	0.0353	0.0283	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
Spezifische Wärmekapazität c_p	14489	949.5	826.6	1979	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
Dynamische Viskosität η	1.17×10^{-5}	2.29×10^{-5}	2.29×10^{-5}	1.49×10^{-5}	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-2}$

Tabelle 7.8-5: Nominale Gas-Paar-Diffusionskoeffizienten bei 433 K [COMSOL-Stoffdatenbank]

Nominale Gas-Paar-Diffusionskoeffizienten		
Gas-Paar	Gas-Paar-Diffusionskoeffizient	SI-Einheit
$\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$	5.94×10^{-5}	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$\text{O}_2 - \text{N}_2$	4.10×10^{-5}	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$\text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$	6.22×10^{-5}	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$\text{H}_2 - \text{H}_2$ (Selbstdiffusion)	2.17×10^{-4}	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$

Die Betriebsbedingungen, die durch die Werte in den Tabellen (7.8-1) – (7.8-5) repräsentiert werden, werden als Standardbedingungen bezeichnet. Beim Vergleich bzw. der Validierung der mit der numerischen Simulation berechneten Werten mit den experimentellen Ergebnissen in Abschnitt 7.11.6 dienen diese Bedingungen als Basis-Parameter.

7.9 Netz bzw. Gittergenerierung

Im Anschluss an die Erstellung der Modellgeometrie und des mathematischen Modells mit den zugehörigen Rand- und Anfangsbedingungen besteht der nächste Schritt darin, das kontinuierliche Gebiet durch eine endliche Anzahl von Teilgebieten zu approximieren, in denen dann numerische Werte für die unbekannten Variablen bestimmt werden. Diese Diskretisierung des Problemgebiets bzw. der Modellgeometrie wird auch als Gitter- oder Netzgenerierung bezeichnet [Schäfer99]. Die Struktur des Netzes bzw. des Gitters hat dabei eine entscheidende Bedeutung für das numerische Lösungsverfahren.

Für die hier vorliegende 2D-Modellgeometrie bietet COMSOL 3.5 die Möglichkeit freie gebiets-, rand- und punktbezogene Gitter zu generieren; standardmäßig werden dabei Gitter mit Dreieckselementen erzeugt [ComMG08]. Weiterhin bietet COMSOL 3.5 die Möglichkeit, Gitter mit strukturierten Viereckselementen zu erzeugen. Im hier vorliegenden Fall wurde ein strukturiertes Gitter bzw. Netz mit Rechteckelementen erzeugt, dass an den Kanalein- und -ausgängen und in den katalytischen Schichten stark verfeinert ist. In Abbildung 7.9-1 ist das auf Basis der Modellgeometrie generierte Gitternetz für die Simulationsrechnungen dargestellt:

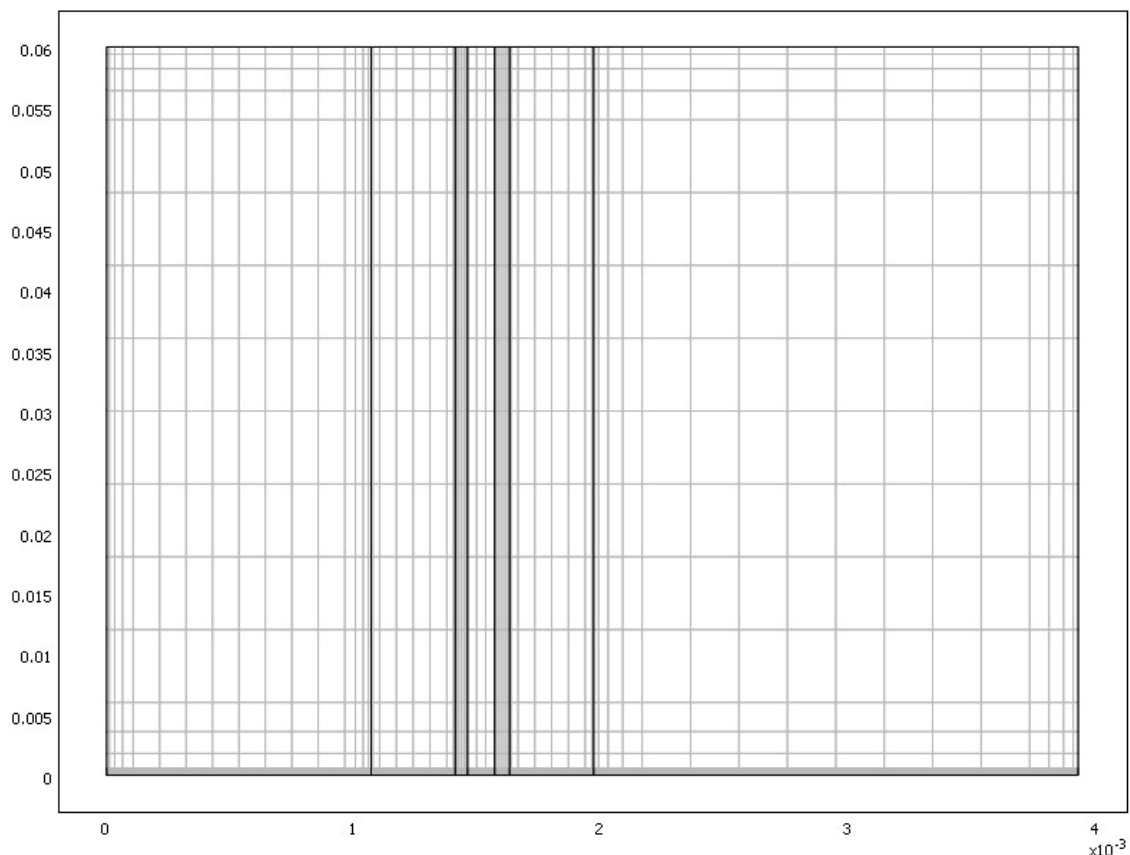


Abbildung 7.9-1: Auf der 2D-Modellgeometrie generiertes Gitternetz bestehend aus strukturierten Rechteckelementen (vertikale Achse stark gestaucht!)

Das an den Gaskanaleingängen verfeinerte Gitternetz ist in Abbildung 7.9-2 dargestellt:

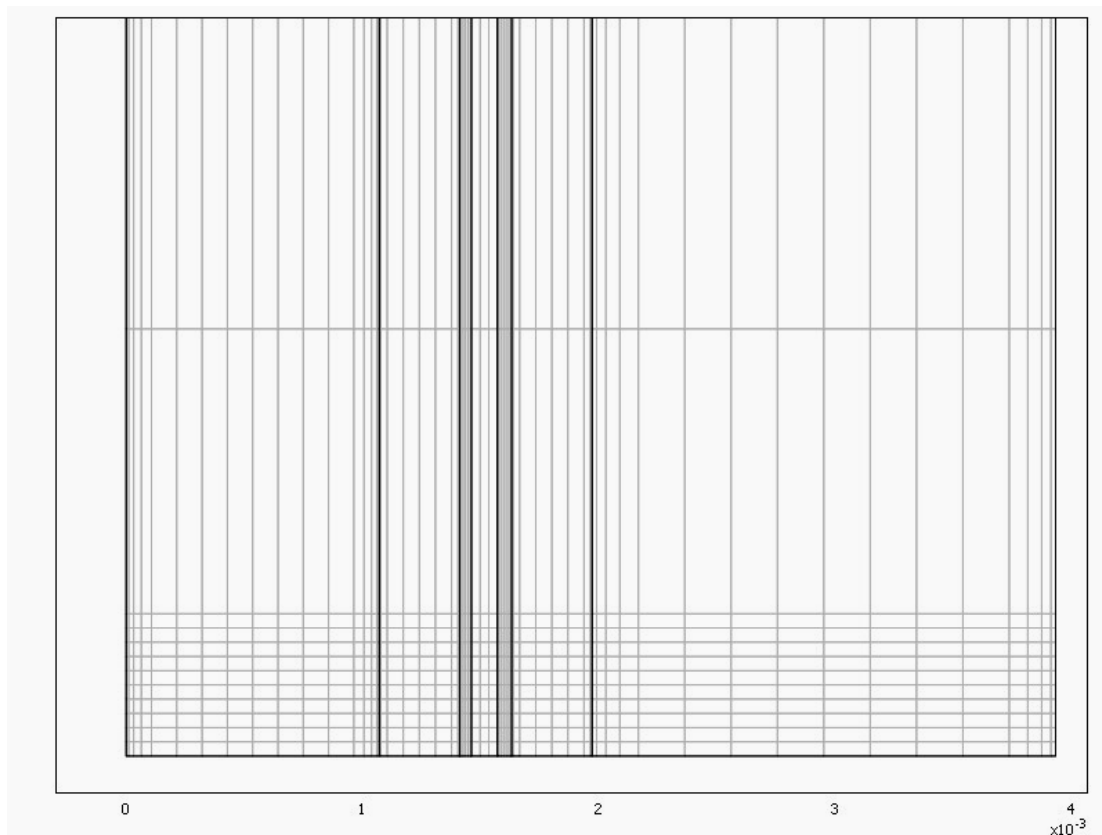


Abbildung 7.9-2: Verfeinertes Gitternetz an den Gaskanaleingängen

Die Verfeinerung des Gitternetzes in den katalytischen Schichten ist erforderlich, da in diesen Gebieten die multiphysikalische Kopplung der einzelnen Anwendungsmodi sehr stark ausgeprägt ist. Die wesentlichen Elemente der Kopplung sind dabei die Quellterme in den katalytischen Schichten, die proportional zur räumlichen Reaktionsrate bzw. volumetrischen Stromdichte j_v sind. j_v ist dabei selbst ein sehr instabiler Term, der sogar Funktionen von anderen unabhängigen Variablen im Exponentialterm enthält (siehe Butler-Volmer-Gleichung 7.5.4 und 7.5.5). Dies erfordert eine sorgfältige Gitternetzgenerierung, um eine konvergente numerische Lösung zu erhalten [CheddieD06]. Die starke multiphysikalische Kopplung an den Gaskanalein- und -ausgängen erfordert ebenfalls eine entsprechende Verfeinerung des Gitternetzes.

Das gesamte Gitternetz besteht aus insgesamt 1675 Rechteckelementen mit 1768 Netzknoten. Das Gitter besteht dabei aus 334 Randelementen mit insgesamt 16 Knotenelementen. Die minimale Elementqualität beträgt $3.33 \cdot 10^{-4}$ bei einem Element-Flächenverhältnis von $5.10 \cdot 10^{-5}$. Eine weitere Verfeinerung des Gitternetzes, was zu einer entsprechenden Erhöhung der Freiheitsgrade führen würde, ist hier nicht erforderlich.

7.10 Numerischer Lösungsalgorithmus und Konvergenz

Die hier durchgeführte numerische 2D-Simulationsrechnung beinhaltet insgesamt 10 abhängige Variable:

Tabelle 7.10-1: Abhängige Variablen und verwendete Anwendungsmodul in der Simulationsrechnung

Abhängige Variable	Physikalische Bedeutung	Anwendungsmodul
potlek	Elektrodenpotenzial	Leitfähige Medien Gleichstrom
potmem	Membranpotenzial	Leitfähige Medien Gleichstrom
uNS	Strömungsgeschwindigkeit im Gaskanal in x-Richtung	Inkompressible Navier-Stokes-Strömung
vNS	Strömungsgeschwindigkeit im Gaskanal in y-Richtung	Inkompressible Navier-Stokes-Strömung
pNS	Druck im Gaskanal	Inkompressible Navier-Stokes-Strömung
pDarcy	Druck im porösen Medium	Darcy-Gesetz
ch2	Konzentration Wasserstoff	Konvektion und Diffusion
wO2	Massenanteil Sauerstoff	Maxwell-Stefan Diffusion und Konvektion
wh2O	Massenanteil Wasser	Maxwell-Stefan Diffusion und Konvektion
temp	Temperatur in der Zelle	Konvektion und Wärmeleitung

Mit 10 abhängigen Variablen in 7 Anwendungsmodulen ergibt sich mit der in 7.10 beschriebenen Gitternetzstruktur ein hochkomplexes, gekoppeltes System von nichtlinearen Differential- und Integralgleichungen mit insgesamt 33611 Freiheitsgraden. Die numerische Lösung dieses hochkomplexen Systems durch Erreichen von Konvergenz in den Knotenpunkten kann nur in Stufen unter Anwendung eines geeigneten Löser erreicht werden [Braess02]. Für die Lösung des Problems wurde ein stationärer, parametrischer nichtlinearer Löser verwendet, der das schrittweise Lösen in zugriffsbeschränkten Gruppen mit den jeweiligen abhängigen Variablen erlaubt. Der parametrische Löser ermöglicht die schrittweise Berechnung der Stromdichte in Abhängigkeit von der Zellspannung, so dass die Polarisationskurve direkt generiert werden kann. Innerhalb der einzelnen Gruppen wurden für den linearen Gleichungslöser die Standardeinstellungen Direkt (UMFPACK) verwendet. Für den stationären Löser wurden die Einstellungen: *Nichtlinear*, *Abbruchtechnik*: *Toleranz* und *max. Anzahl an Iterationen*: 100 gewählt.

Der numerische Algorithmus zur Lösung des Problems ist in Abbildung 7.11-1 dargestellt. Im ersten Schritt werden mit dem parametrischen Löser in Gruppe 1 die beiden Potenzialgleichungen (Leitfähige Medien Gleichstrom) für die Elektroden und die Membran bzw. den Elektrolyt unter Verwendung von geschätzten Anfangswerten gelöst. Im nächsten Schritt werden in Gruppe 2 die beiden Strömungsgleichungen (Inkompressible Navier-Stokes-Strömung und Darcy-Gesetz) hinzugefügt und mit der aktuellen Lösung gelöst. Im dritten Schritt werden in Gruppe 3 die Spezies-Gleichungen (Maxwell-Stefan Konvektion und Diffusion und Konvektion und Diffusion) und im letzten Schritt wird in Gruppe 4 die thermische Gleichung der vorhandenen Lösung hinzugefügt und ebenfalls mit der aktuellen Lösung gelöst:

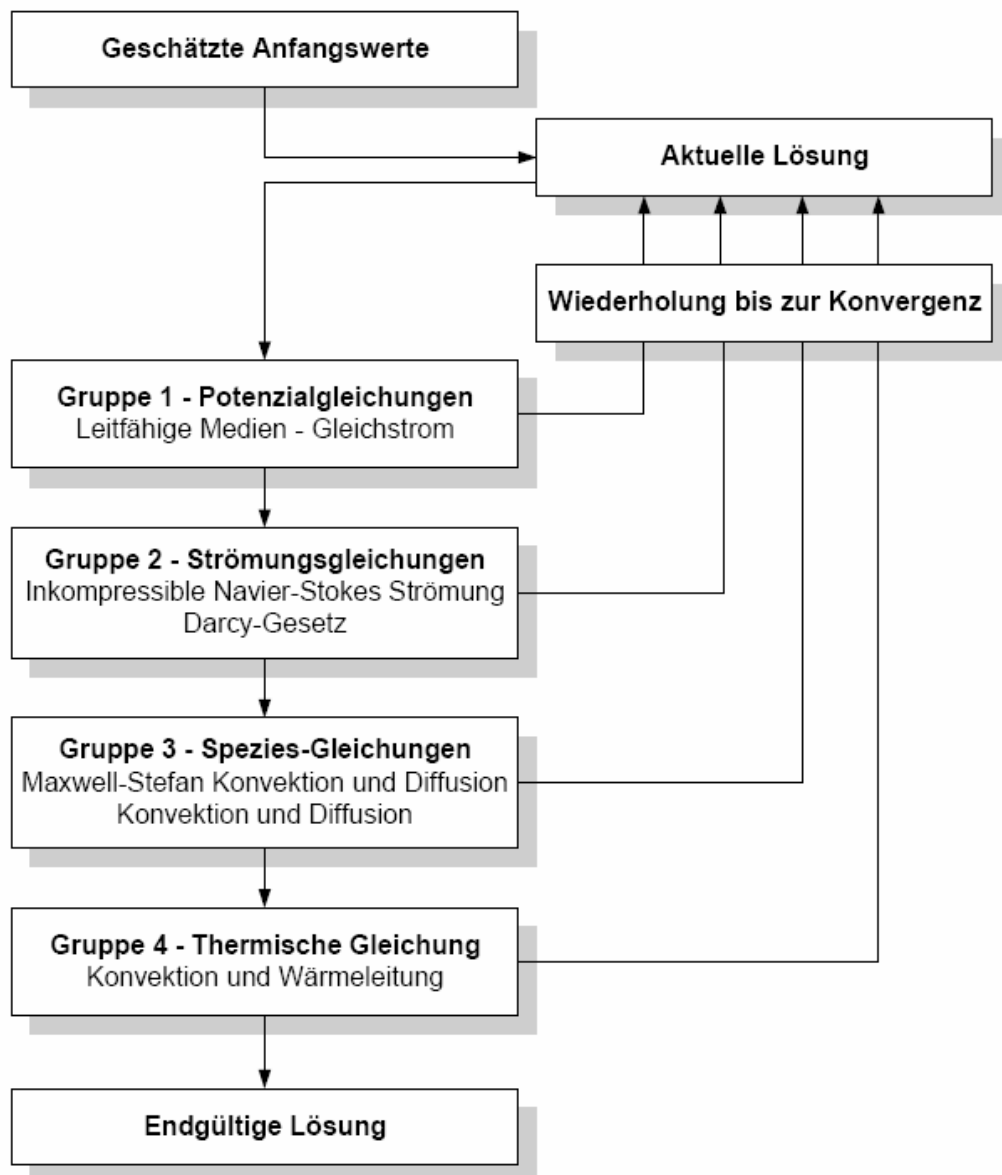


Abbildung 7.10-1: Numerischer Lösungsalgorithmus

Die Anfangswerte müssen gut geschätzt werden, um Konvergenz zu erreichen. Nachdem die Potenzialgleichungen gelöst sind, bleiben alle anderen Variablen auf den geschätzten Anfangswerten. Im zweiten Schritt werden die Strömungsgleichungen unter Verwendung der existierenden Lösung mit den neuen Anfangswerten gelöst. Die Schwierigkeit im nächsten Lösungsschritt besteht im instabilen Verhalten der gekoppelten Navier-Stokes-Gleichungen mit den Maxwell-Stefan- und den Konvektion-Diffusion-Gleichungen. Die Navier-Stokes-Gleichungen müssen vor den Maxwell-Stefan-Gleichungen gelöst werden, weil die letzteren ein ausgebildetes Strömungsfeld benötigen, um eine gültige Lösung für die weitere Berechnung zurückzugeben [CheddieD06].

Wie im vorhergehenden Abschnitt bereits erwähnt, besteht ein weiteres Konvergenzproblem in den Reaktionstermen, die auf Grund des Ladungstransfers in den katalytischen Schichten einen sehr großen Konzentrationsgradienten haben (siehe auch Abbildung 7.4-3). Dies erfordert eine entsprechende Verfeinerung des Gitternetzes an diesen Stellen. Wenn das Gitternetz in den katalytischen Schichten nicht ausreichend dicht ist, konvergiert die Lösung nicht. In Abbildung 7.10-2 ist das Konvergenzverhalten der einzelnen Gruppen bei einer konvergierenden Lösung nach ca. 65 Iterationen dargestellt. Das Kriterium zum Erreichen einer konvergierenden Lösung liegt bei einem Fehler von max. 10^{-3} in jeder einzelnen Gruppe [ComUG08, ComML08].

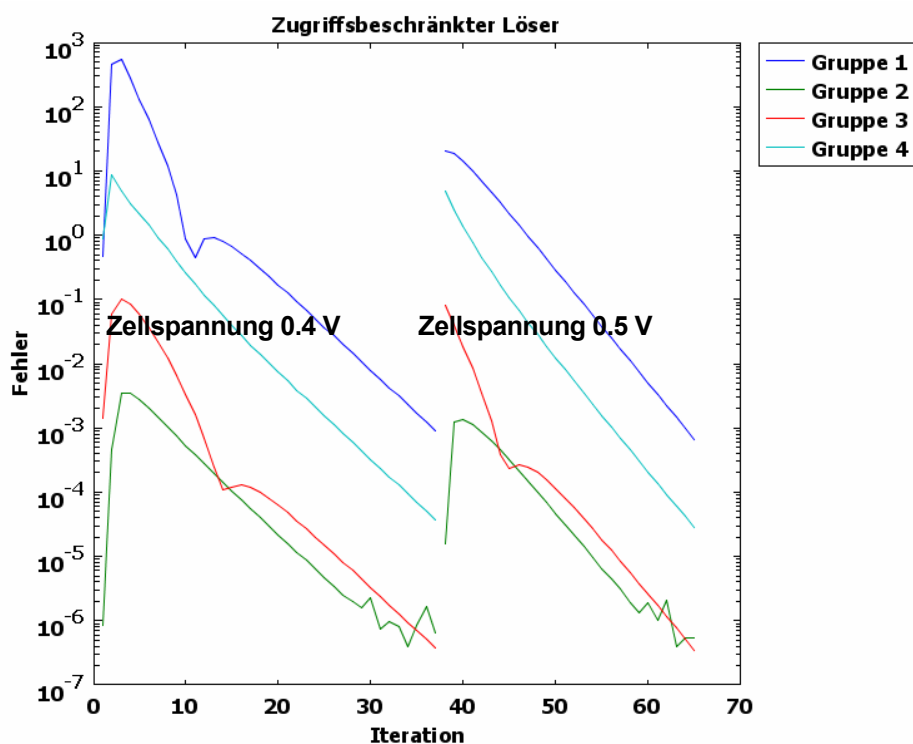


Abbildung 7.10-2: Konvergenzverhalten der einzelnen Gruppen während der numerischen Lösungsprozedur (Parametrischer stationärer, nichtlinearer Löser)

Die Rechenzeit für die Bestimmung der Polarisationskurve für Zellspannungen von 0.4 – 1.0 V in 0.1 V-Schritten betrug mit einem Intel Pentium (R) PC mit Dual Core CPU 2.66 GHz und 4 GB DDR II 800 RAM-Hauptspeicher ca. 22 Minuten (1328 s).

7.11 Simulationsergebnisse und Diskussion

Dieser Abschnitt beinhaltet im ersten Teil die Darstellung der in der numerischen Simulation erhaltenen Ergebnisse. Hier liegt der Schwerpunkt in der Präsentation von grundlegenden Modellergebnissen und Analysen, die experimentell sehr schwer oder gar nicht zu bestimmen sind. Ein weiterer Fokus liegt dabei auf der Trendvorhersage durch das Simulationsmodell; d .h. inwieweit das Modell in der Lage ist, das Brennstoffzellen-Leistungsverhalten bei der Veränderung von kritischen Parametern vorherzusagen und zu erklären. Der zweite Teil beinhaltet die Modell-Validierung, bei der die theoretischen Simulationsergebnisse mit den experimentellen Messwerten unter identischen Versuchsbedingungen verglichen werden.

7.11.1 Geschwindigkeitsfelder und Spezies-Flüsse

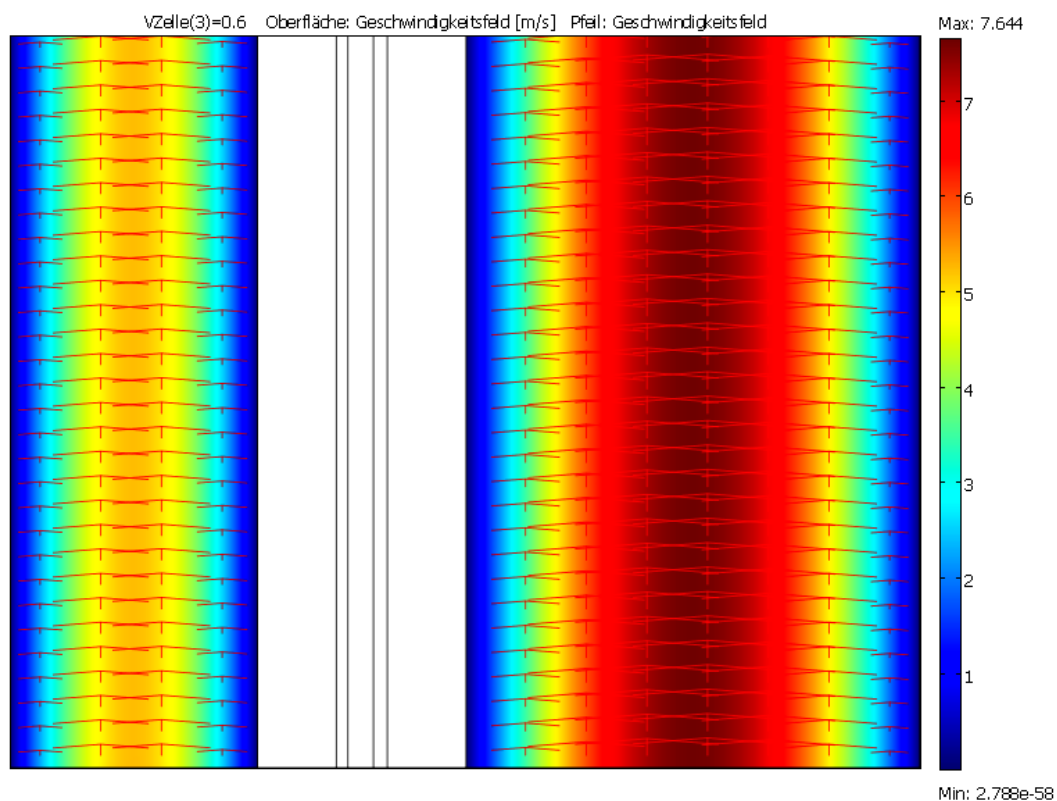


Abbildung 7.11.1-1: 2D-Geschwindigkeitsfeld in den Gaskanälen unter Standardbedingungen

Abbildung 7.11.1-1 zeigt das 2D- Geschwindigkeitsfeld in den Gaskanälen unter Standardversuchsbedingungen ($T_z = 423 \text{ K}$, $p_a = p_k = 1 \text{ bar abs.}$, $S_a = 1.2$, $S_k = 2$ ohne Befeuchtung) bei einer Zellspannung von 0.6 V . Zur besseren Veranschaulichung ist der gleiche Sachverhalt in Abbildung 7.11.1-2 als 3D-Plot dargestellt:

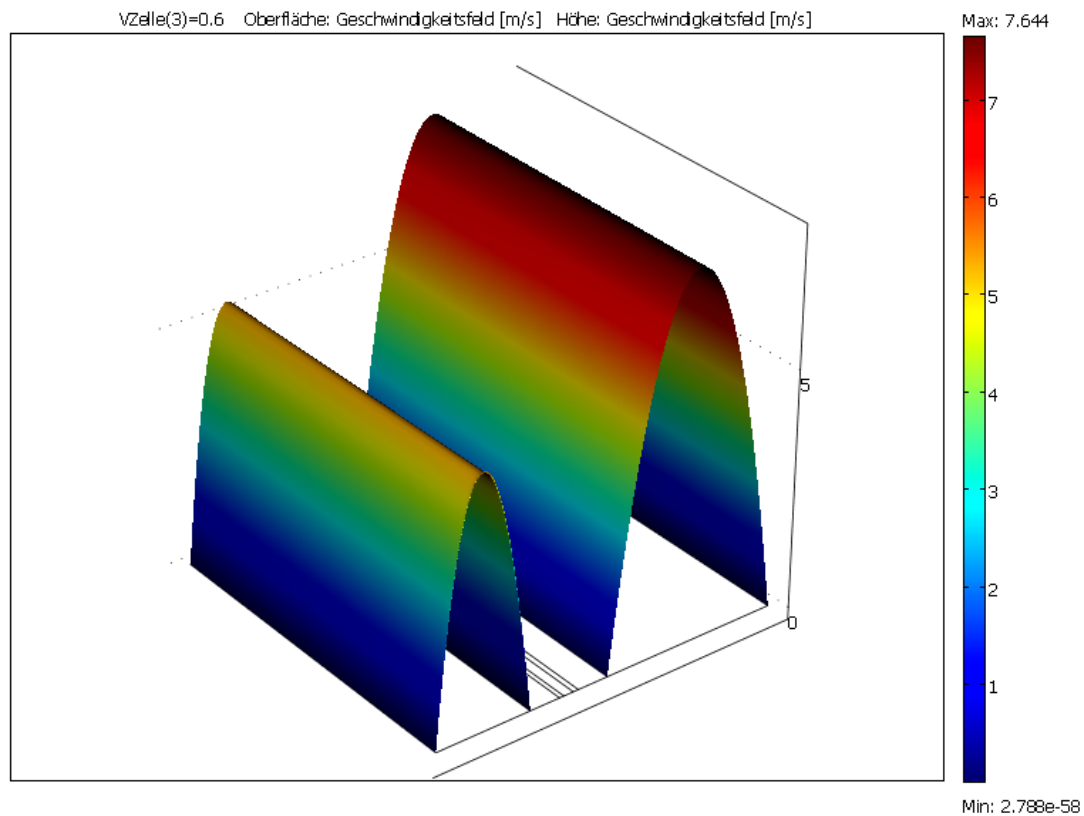


Abbildung 7.11.1-2: 3D-Geschwindigkeitsfeld in den Gaskanälen unter Standardbedingungen

In beiden Gaskanälen bildet sich ein über die gesamte Kanallänge gleichbleibendes, laminares Strömungsprofil aus. An den Rändern zu den Diffusionsschichten fällt die Strömungsgeschwindigkeit der Gase in den Kanälen stark ab. Die stark reduzierte Strömungsgeschwindigkeit der Gase in der MEA wird dadurch bedingt, dass die Strömung in der MEA durch Diffusion dominiert wird. Die maximale Strömungsgeschwindigkeit in der Mitte des Kathoden-Gaskanals ist auf Grund des höheren Gasdurchsatzes fast doppelt so hoch wie im Anoden-Gaskanal.

In Abbildung 7.11.1-3 ist der flächenbezogene gesamte molare Wasserstoff-Fluss im Anoden-Gaskanal und in den anodenseitigen Diffusions- und katalytischen Schichten dargestellt. Entsprechend dem Geschwindigkeitsfeld bildet sich auch im Anoden-Gaskanal für den gesamten molaren Wasserstoff-Fluss ein lamimares Profil aus, das in den anodenseitigen Elektrodenschichten verschwindet. Dies lässt sich ebenfalls aus den eben genannten Gründen zu erklären. Da Wasserstoff entlang des Anoden-Gaskanals

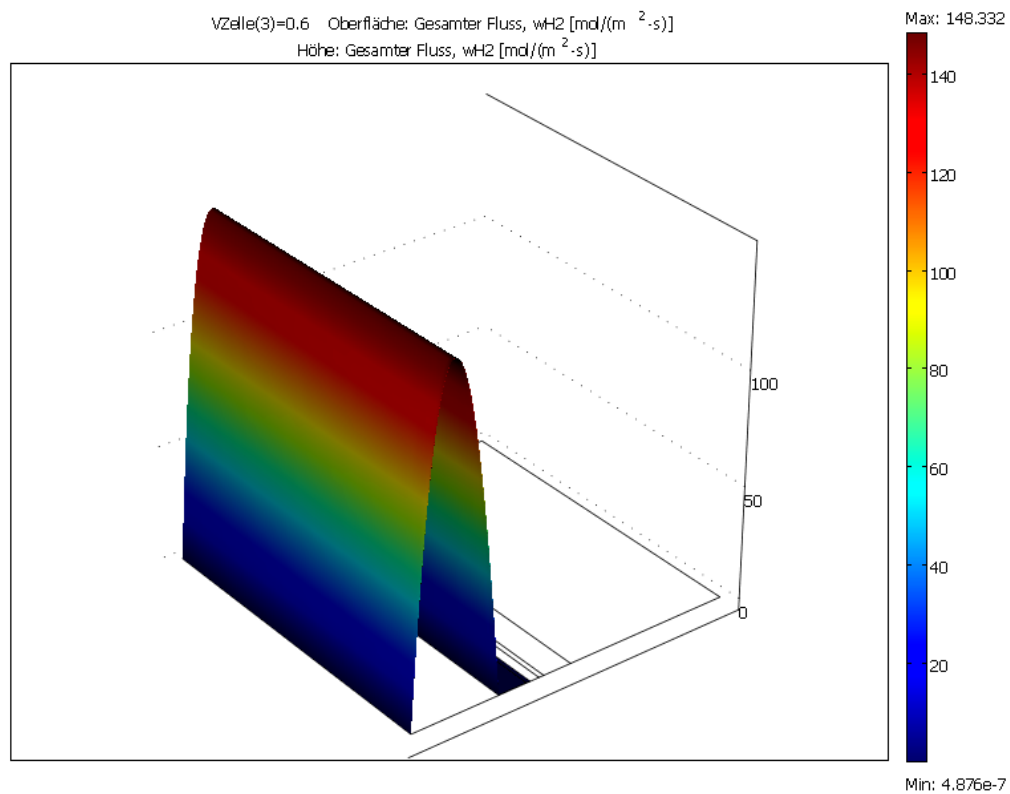


Abbildung 7.11.1-3: 3D-Profil des gesamten molaren flächenbezogenen Wasserstoff-Flusses im Anoden-Gaskanal und den Anoden-Elektrodenschichten unter Standardbedingungen.

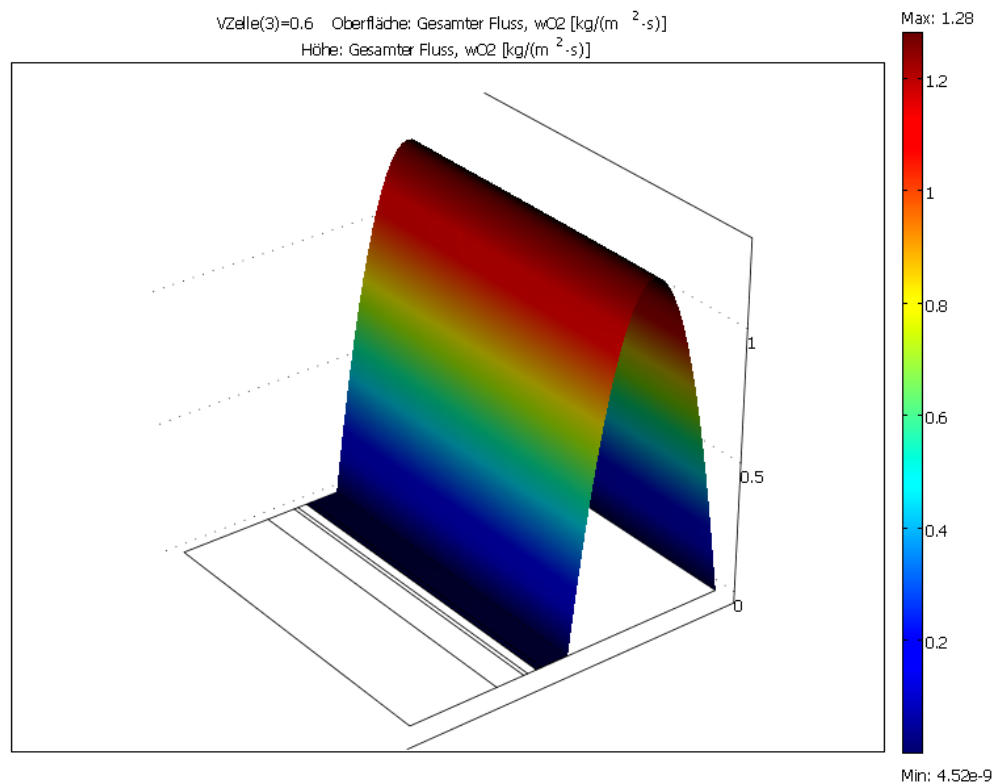


Abbildung 7.11.1-4: 3D-Profil des gesamten flächenbezogenen Sauerstoff-Flusses im Kathoden-Gaskanal und den Kathoden-Elektrodenschichten unter Standardbedingungen.

verbraucht wird, nimmt der Wasserstoff-Fluss entlang des Gaskanals leicht ab. Diese leichte Abnahme ist auf Grund des gewählten Maßstabes in Abbildung 7.11.1-3 nicht zu erkennen. Da Sauerstoff entlang des Kathoden-Gaskanals verbraucht wird, nimmt der Sauerstoff-Fluss entlang des Gaskanals auch hier leicht ab. Aus den eben genannten Gründen ist diese leichte Abnahme in Abbildung 7.1.11-4 ebenfalls nicht zu erkennen.

Abbildung 7.11.1-5 zeigt den flächenbezogenen Wasserdampf-Fluss entlang des Kathoden-Gaskanals unter Standardbedingungen. Da Wasser in der katalytischen Schicht der Kathode erzeugt wird, nimmt der Wasserdampf-Fluss entlang des Kathoden-Gaskanals zu. Dies ist in Abbildung 7.11.1-5 deutlich zu erkennen.

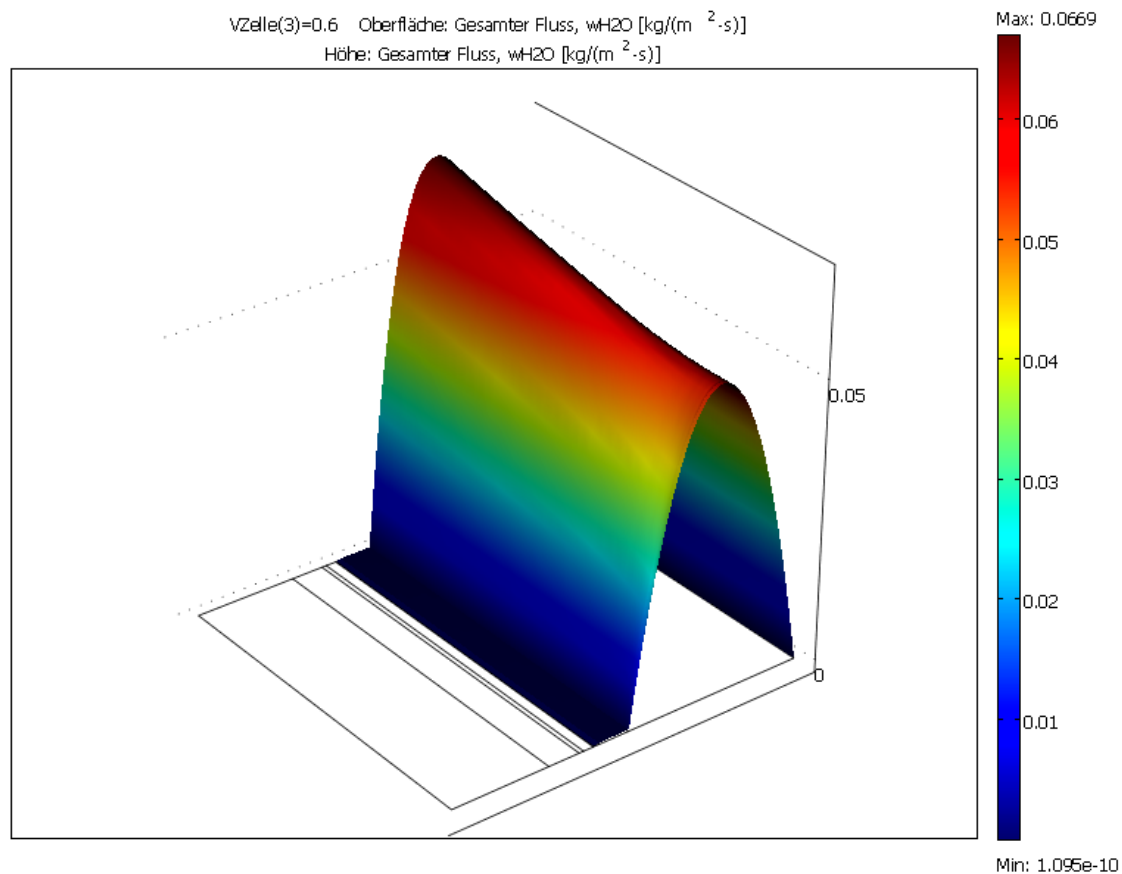


Abbildung 7.11.1-5: 3D-Profil des gesamten flächenbezogenen Wasserdampf-Flusses im Kathoden-Gaskanal und den Kathoden-Elektrodenschichten unter Standardbedingungen und einer Zellspannung von 0.6 V.

7.11.2 Spezies-Massenanteile und -Konzentrationen

In Abbildung 7.11.2-1 ist der Sauerstoff-Massenanteil und in Abbildung 7.11.2-2 der Wasserdampf-Massenanteil entlang des Kathoden-Gaskanals und den Kathoden-Elektrodenschichten dargestellt. Wäh-

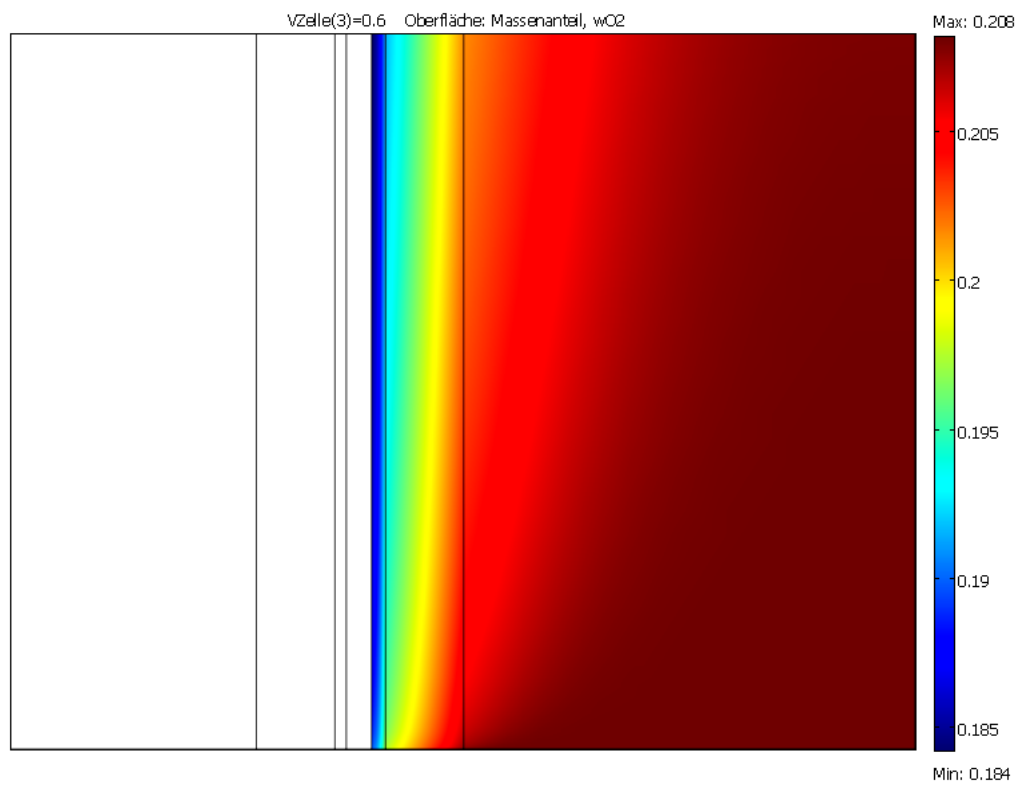


Abbildung 7.11.2-1: Sauerstoff-Massenanteil im Kathoden-Gaskanal und den Kathoden-Elektrodenschichten unter Standardbedingungen bei einer Zellspannung von 0.6 V.

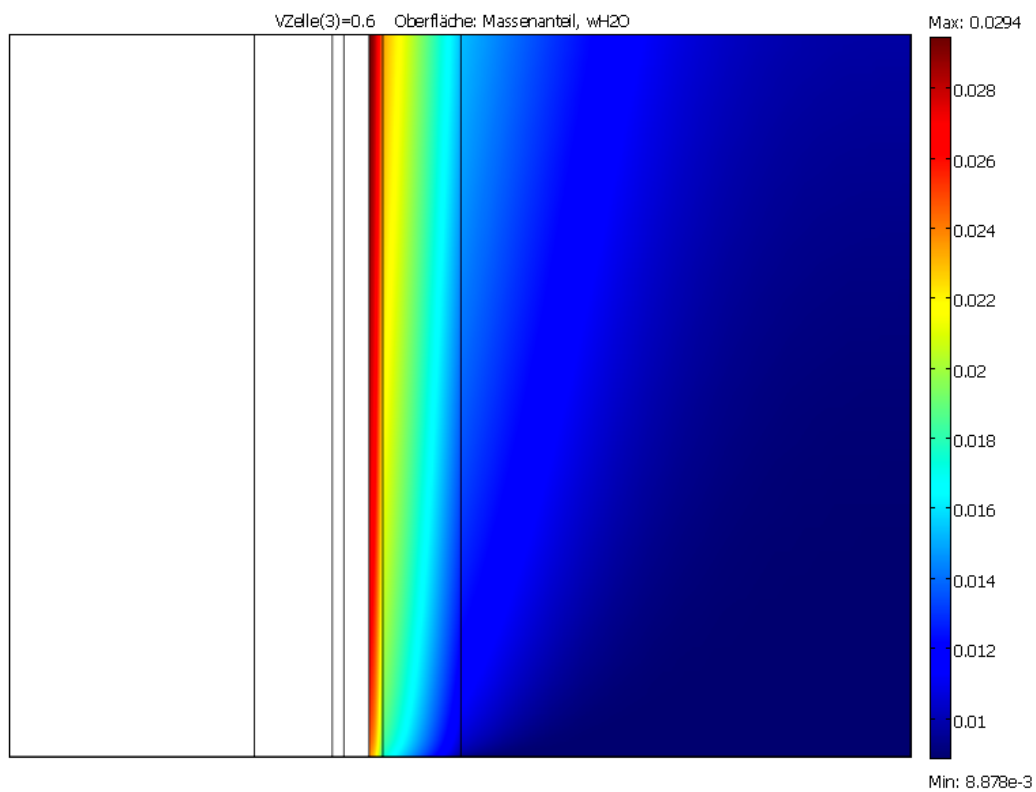


Abbildung 7.11.2-2: Wasserdampf-Massenanteil im Kathoden-Gaskanal und den Kathoden-Elektrodenschichten unter Standardbedingungen bei einer Zellspannung von 0.6 V.

rend der Sauerstoff-Massenanteil in der katalytischen Schicht der Kathode am geringsten ist, da hier der größte Sauerstoffverbrauch stattfindet, hat der Wasserdampf-Anteil dort sein absolutes Maximum. In der katalytischen Schicht der Kathode entsteht infolge der elektrochemischen Teilreaktion nach Gleichung (3.1-2) der Wasserdampf, dessen Massenanteil sich über die Diffusionsschicht entlang des Gaskanals in Fließrichtung langsam erhöht. Insbesondere in der Diffusionsschicht zeigt sich auch eine Änderung des Sauerstoff- und des Wasserdampf-Massenanteils senkrecht zur Strömungsrichtung. Diese Änderung ist notwendig, damit der Transport der Komponenten durch die Diffusionsschicht stattfinden kann. Weiterhin ist in der katalytischen Schicht ein scharfer Abfall (Sauerstoff) bzw. ein scharfer Anstieg (Wasserdampf) beider Massenanteile festzustellen; diese scharfe Änderung der Massenanteile liegt in der langsamen Kinetik in den kathodischen Elektrodenschichten begründet [CheMunb05].

Da im Anoden-Gaskanal mit Wasserstoff nur eine Spezies vorhanden ist, deren Massenanteil stets 1 ist, macht nur eine Betrachtung der räumlichen molaren Konzentration Sinn. Abbildung 7.11.2-3 zeigt die Konzentrationsänderung des Wasserstoffs entlang des Anoden-Gaskanals und der anodenseitigen Diffusions- und katalytischen Schicht.

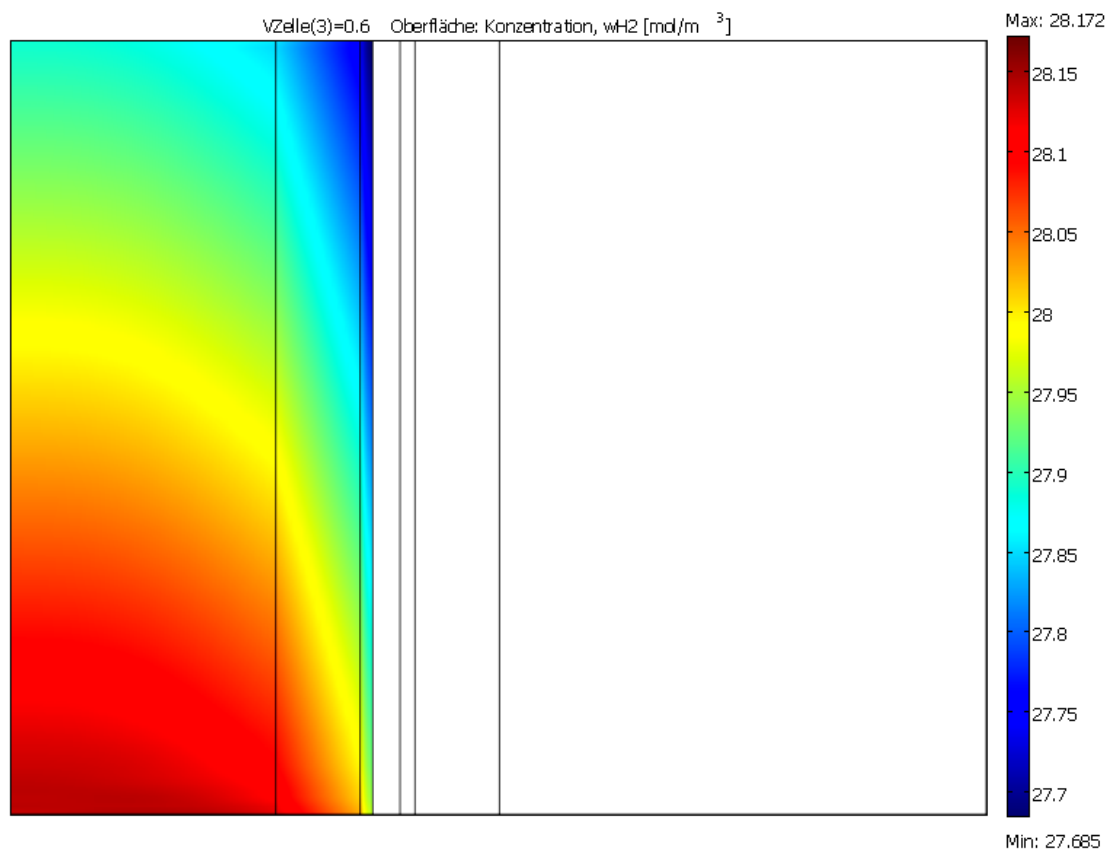


Abbildung 7.11.2-3: Molare räumliche Wasserstoff-Konzentration im Anoden-Gaskanal und den Anoden-Elektrodenschichten unter Standardbedingungen bei einer Zellspannung von 0.6V.

Da der Wasserstoff in der anodischen katalytischen Schicht verbraucht bzw. in Protonen und Elektronen aufgespalten wird, muss die Wasserstoff-Konzentration zur katalytischen Schicht hin geringer werden. In Abbildung 7.11.2-3 ist dieses Verhalten klar zu erkennen; die Wasserstoff-Konzentration nimmt entlang des Gaskanals in Strömungsrichtung und quer dazu zur katalytischen Schicht der Anode hin ab. Die Konzentrationsänderung quer zur Strömungsrichtung ist hier auch wieder erforderlich, damit der Wasserstoff zur katalytischen Schicht transportiert werden kann. Ein scharfer Abfall der Wasserstoff-Konzentration in der anodischen katalytischen Schicht ist hier jedoch nicht zu beobachten. Dies ist auf die wesentlich schnellere anodische Elektrodenkinetik zurückzuführen.

Zur besseren Veranschaulichung der Veränderung der Wasserstoff-Konzentration über der Länge des Gaskanals ist in Abbildung 7.11.2-4 der gleiche Sachverhalt mit nicht gestauchter Längsachse dargestellt.

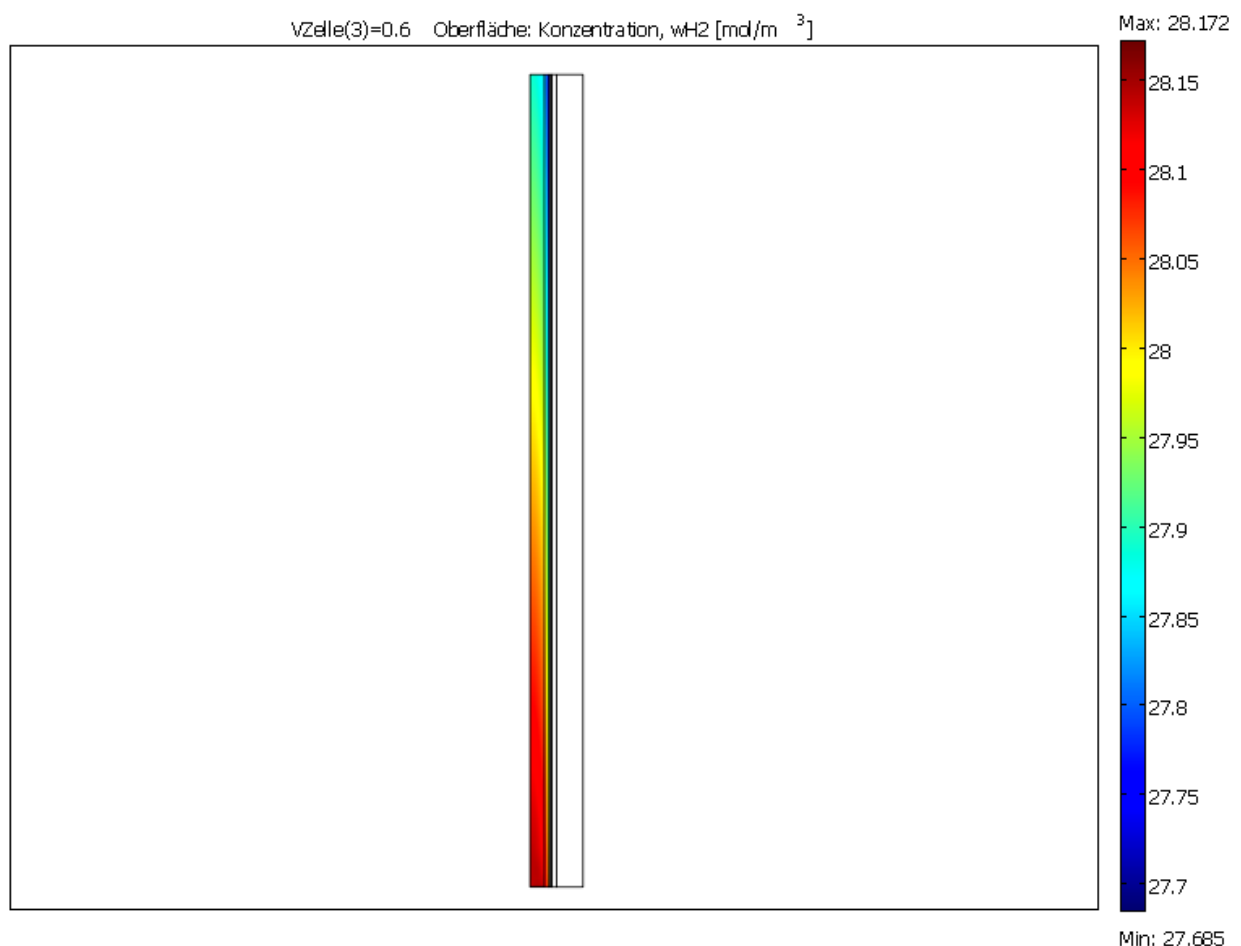


Abbildung 7.11.2-4 Molare räumliche Wasserstoff-Konzentration im Anoden-Gaskanal und den Anoden-Elektrodenschichten unter Standardbedingungen bei einer Zellspannung von 0.6V mit nichtgestauchter Längsachse.

7.11.3 Potenziale und Stromdichten

Abbildung 7.11.3-1 zeigt den Verlauf des elektrischen bzw. elektronischen Potentials in den Elektroden (katalytische Schicht und Diffusionsschicht) von Anode und Kathode. Dies entspricht den in Abbildung 7.4-2 dargestellten Potenzialkurven, deren Verläufe an dieser Stelle bereits eingehend diskutiert wurden.

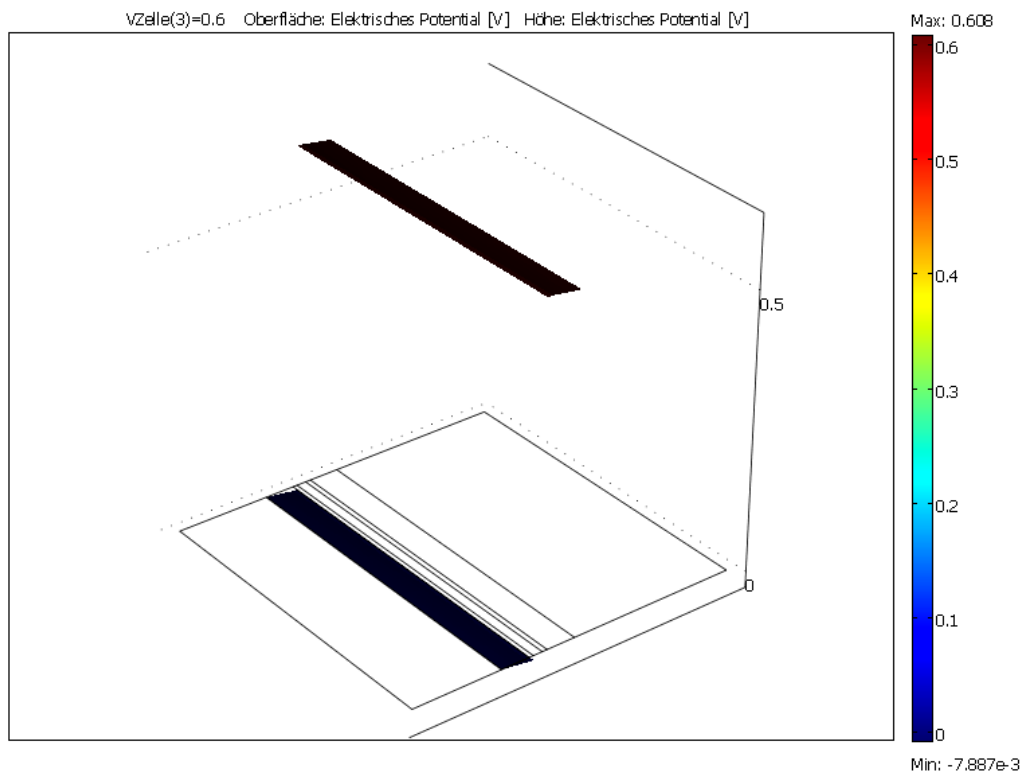


Abbildung 7.11.3-1: Elektrisches bzw. elektronisches Potenzial in den Anoden- und Kathoden-Elektroden-schichten unter Standardbedingungen bei einer Zellspannung von 0.6V.

In Abbildung 7.11.3-2 ist der Verlauf des ionischen Potentials in den katalytischen Schichten von Anode und Kathode und im Elektrolyt bzw. der Membran dargestellt. Im Gegensatz zum elektronischen Potenzial, das nur in den Elektroden vorhanden ist, existiert das ionische Potenzial auch in den katalytischen Schichten. Der signifikante Potenzialabfall von der anodischen zur kathodischen katalytischen Schicht durch den Elektrolyt hindurch ist klar zu erkennen. Dies entspricht dem in Abbildung 7.4-2 dargestellten Potenzialverlauf, der dort ebenfalls schon erörtert wurde. Zur besseren Veranschaulichung ist der gleiche Sachverhalt in Abbildung 7.11.3-3 noch einmal als 2D-Plot dargestellt. Abbildung 7.11.3-4 zeigt den Verlauf der Gesamtstromdichte infolge des Elektronenstroms in den Elektrodenschichten und Abbildung 7.11.3-5 den Verlauf der Gesamtstromdichte infolge des

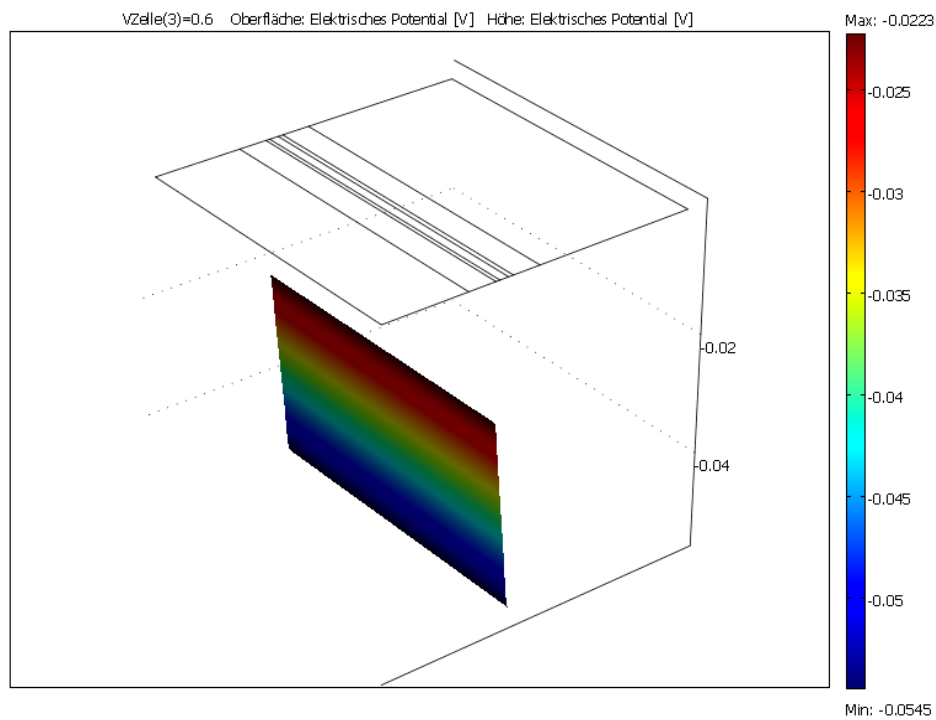


Abbildung 7.11.3-2: 3D-Plot Ionisches Potenzial im Elektrolyt bzw. der Membran und den katalytischen Schichten unter Standardbedingungen bei einer Zellspannung von 0.6V.

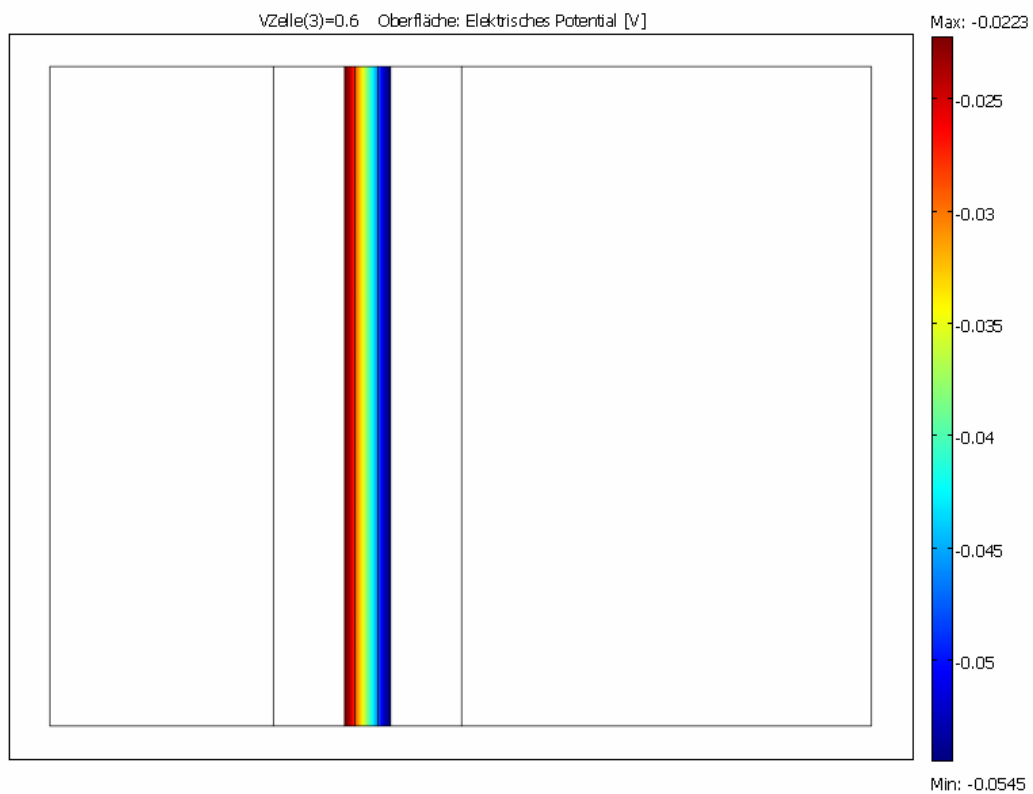


Abbildung 7.11.3-3: 2D-Plot Ionisches Potenzial im Elektrolyt bzw. der Membran und den katalytischen Schichten unter Standardbedingungen bei einer Zellspannung von 0.6V.

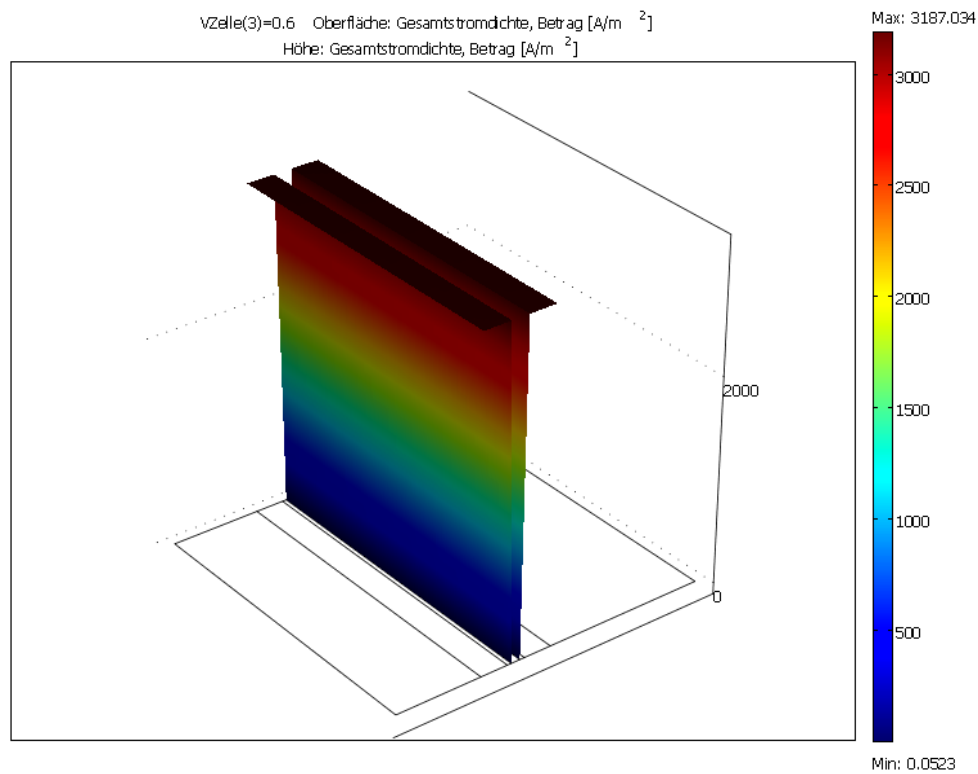


Abbildung 7.11.3-4: Gesamtstromdichte in Folge des Elektronenstroms in den Anoden- und Kathodenschichten unter Standardbedingungen bei einer Zellspannung von 0.6V.

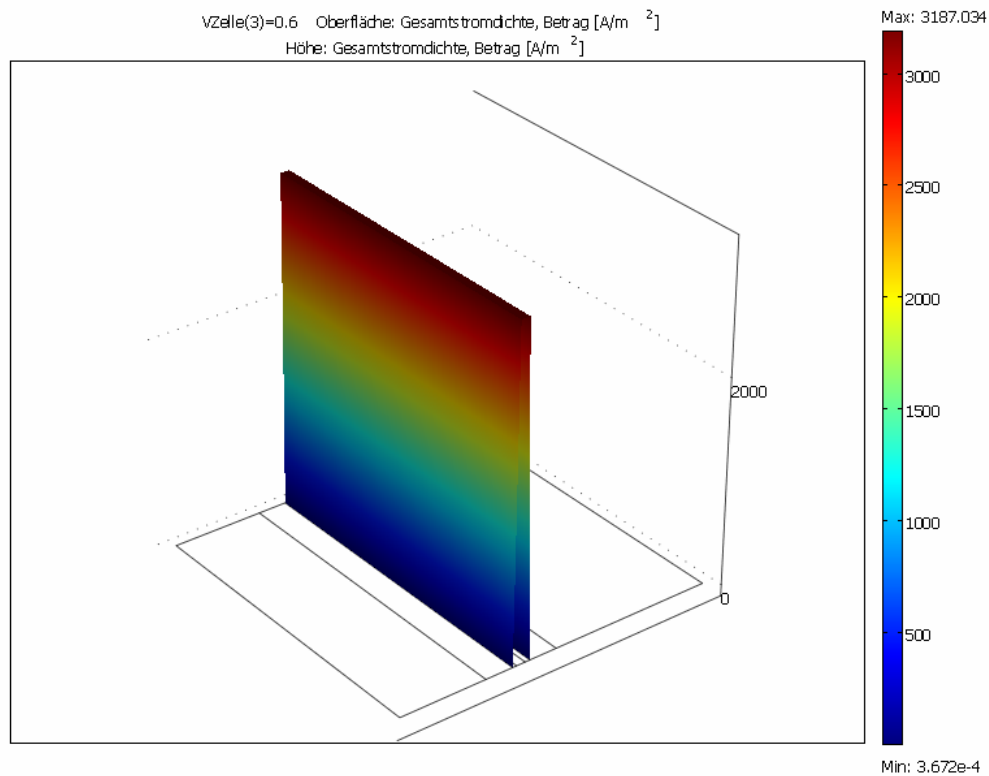


Abbildung 7.11.3-5: Gesamtstromdichte in Folge des Protonenstroms in der Membran und den katalytischen Schichten unter Standardbedingungen bei einer Zellspannung von 0.6V.

ionischen Protonenstroms in der Membran und den katalytischen Schichten von Anode und Kathode. In beiden Abbildungen ist der signifikante Anstieg bzw. Abfall der Gesamtstromdichte in den katalytischen Schichten klar zu erkennen. Dies entspricht dem Ladungstransfer-Verhalten infolge des ionischen und des elektronischen Stroms in den jeweiligen Schichten nach Abbildung 7.4-3. Die Gründe für dieses Verhalten wurden an dieser Stelle bereits erläutert.

7.11.4 Druckverteilung

In den Abbildungen 7.11.4-1 und 7.11.4-2 ist die Druckverteilung in den Gaskanälen und den Elektroden-schichten von Anode und Kathode dargestellt. Aufgrund des geringen Druckverlustes entlang des Gaskanals kommen die Druckunterschiede in den Skalenwerten nicht zum Ausdruck. Beide Abbildungen zeigen eine gleichbleibende stetige Druckabnahme entlang des Gaskanals bzw. der Elektroden-schichten. Eine Druckabnahme quer zur Strömungsrichtung ist nicht festzustellen. Dies entspricht den Erwartungen, da nicht der Druckgradient in den Diffusionsschichten und den katalytischen Schichten die treibende Kraft für die Aufspaltung von Protonen und Elektronen auf der Anodenseite und für die Erzeugung von Wasserdampf auf der Kathodenseite ist, sondern elektrochemisch bedingte Faktoren.

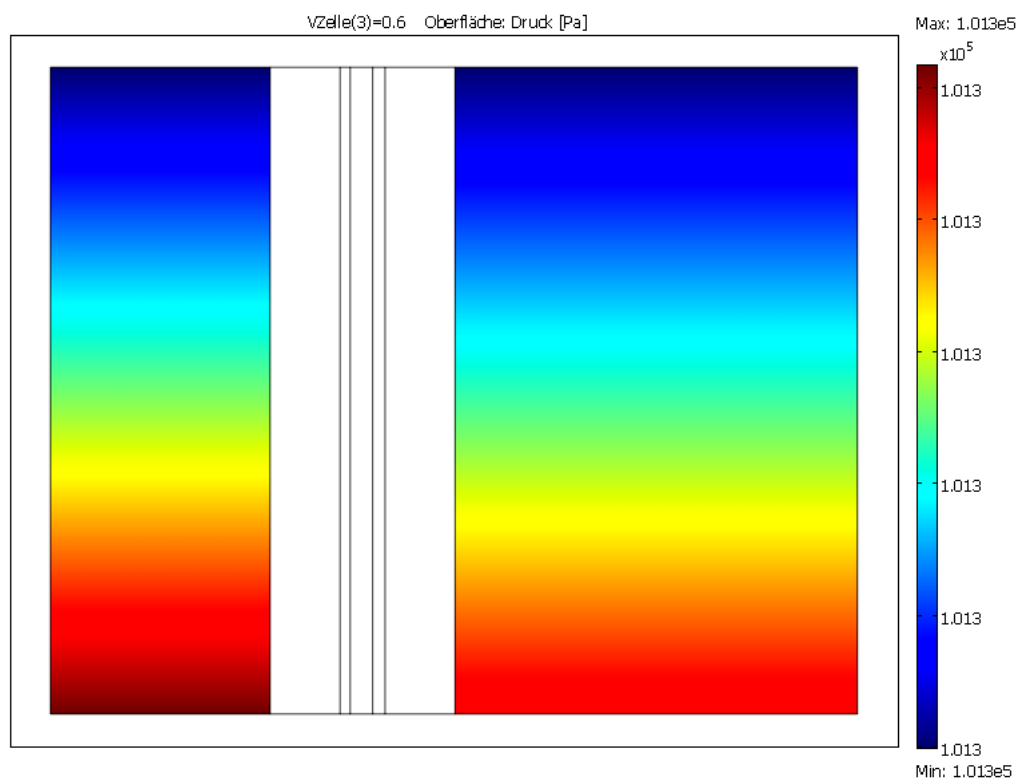


Abbildung 7.11.4-1: Druckverteilung in den Gaskanälen unter Standardbedingungen bei einer Zellspannung von 0.6V.

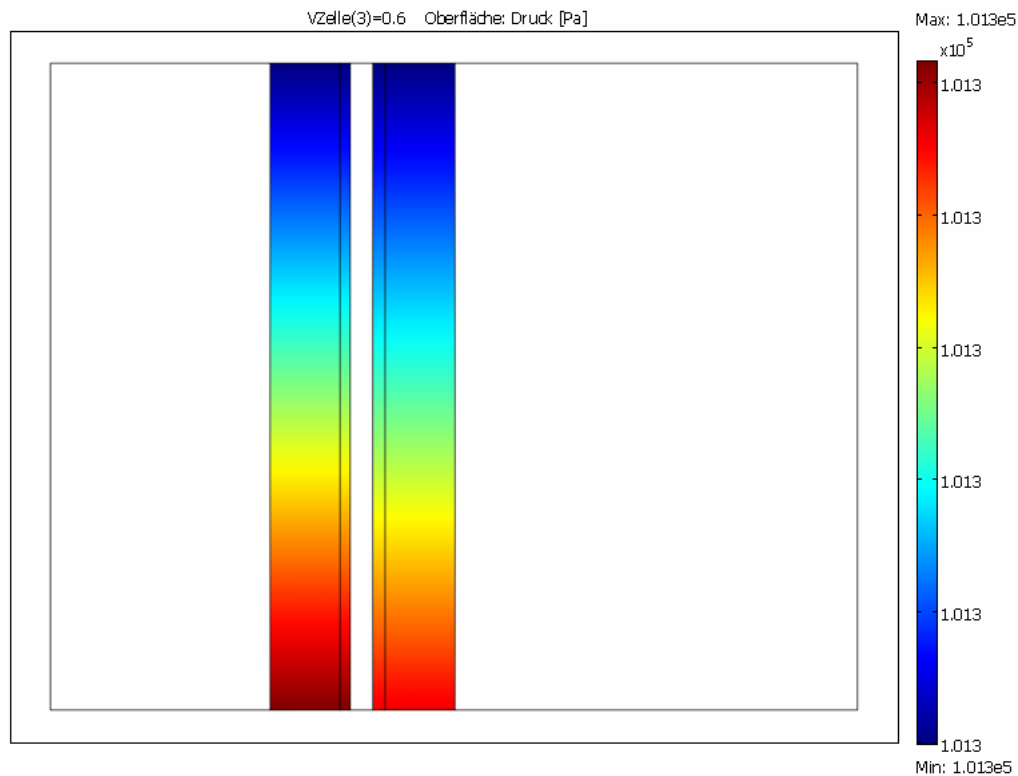


Abbildung 7.11.4-2: Druckverteilung in den Elektrodenschichten von Anode und Kathode unter Standardbedingungen bei einer Zellspannung von 0.6V.

7.11.5 Temperaturverteilung

Die Abbildung (7.11.5-1) zeigt die Temperaturverteilung über alle Schichten der Brennstoffzelle bei einer Zellspannung von 0.6 V. In dieser Abbildung ist nur eine Temperaturänderung senkrecht zur Strömung im Gaskanal festzustellen. Dies liegt in der ungleichen Wärmeerzeugung in den einzelnen Schichten begründet. In beiden katalytischen Schichten trägt neben der ohmschen Erwärmung noch die Reaktionswärme zur Erhöhung der Temperatur bei (siehe auch Abschnitt 7.5). Dabei ist die Reaktionswärme in der katalytischen Schicht der Kathode auf Grund des deutlich höheren Aktivierungs-Überpotenzials wesentlich größer als in der anodischen katalytischen Schicht. Die Punkte mit der höchsten Temperatur sind deshalb in der katalytischen Schicht der Kathode lokalisiert. In den Gaskanälen treten die geringsten Temperaturen auf. Dies liegt darin begründet, dass zum einen in den Gaskanälen keine Wärmequellen vorhanden sind und zum anderen werden die Wärmeübertragungsprozesse in den Gaskanälen durch Konvektion dominiert. Die dominierende konvektive Wärmeübertragung in den Gaskanälen müsste eigentlich in Strömungsrichtung zu einer Temperaturerhöhung führen, da die Wärme in den Gaskanälen wegtransportiert wird. Dieser Effekt ist jedoch hier nicht zu beobachten, da in der

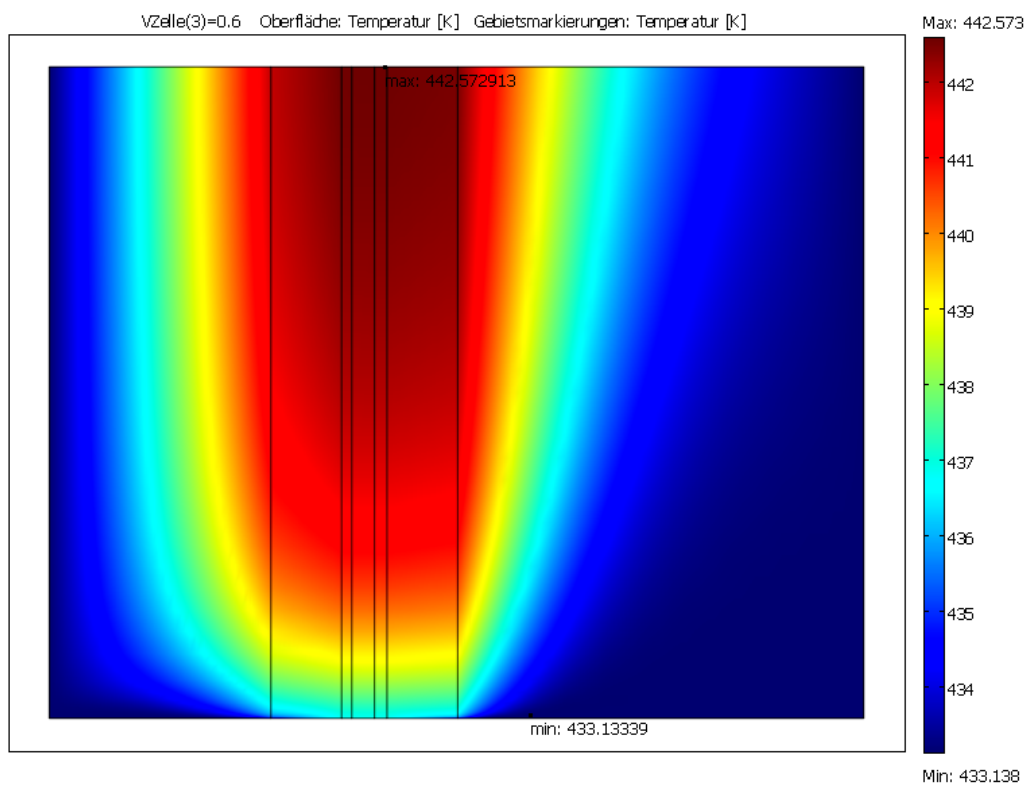


Abbildung 7.11.5-1: 2D-Plot Temperaturverteilung über alle Schichten unter Standardbedingungen bei einer Zellspannung von 0.6V.

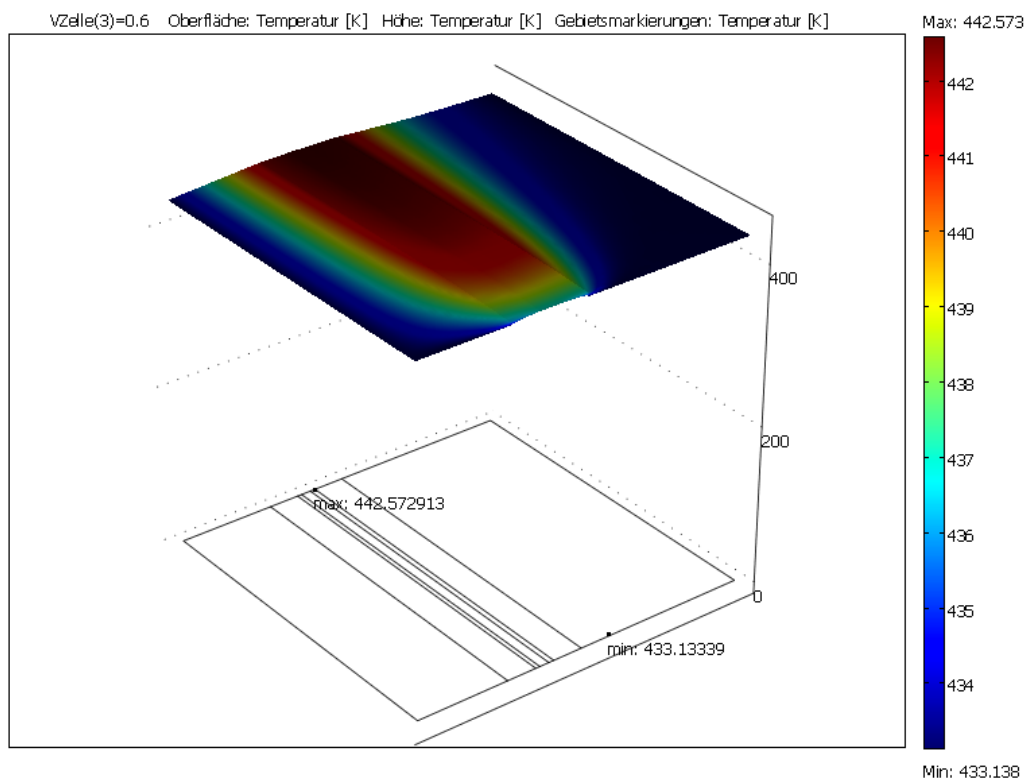


Abbildung 7.11.5-2: 3D-Plot Temperaturverteilung über alle Schichten unter Standardbedingungen bei einer Zellspannung von 0.6V.

Simulationsrechnung nur ein Teilabschnitt des gesamten Gaskanals betrachtet wird. In einer Simulationsrechnung, bei der die gesamte Länge des Gaskanals bzw. der Gaskanäle berücksichtigt wird, wäre dieser Effekt zu beobachten.

In Abbildung 7.11.5-3 ist die Temperaturverteilung bei einer Zellspannung von 0.3 V dargestellt. Bei einer Zellspannung von 0.6 V ergibt sich eine maximale Temperaturerhöhung von ca. 9 K, während sich die Temperatur bei einer Zellspannung von 0.3 V mit ca. 65 K im Maximum um mehr als den siebenfachen Wert erhöht. Dies zeigt deutlich, dass die Brennstoffzelle bei Zellspannungen unter 0.4 V fast nur noch Wärme produziert. Bei diesen geringen Zellspannungen ist durch den schlechten elektrischen Wirkungsgrad kein sinnvoller Brennstoffzellenbetrieb mehr möglich.

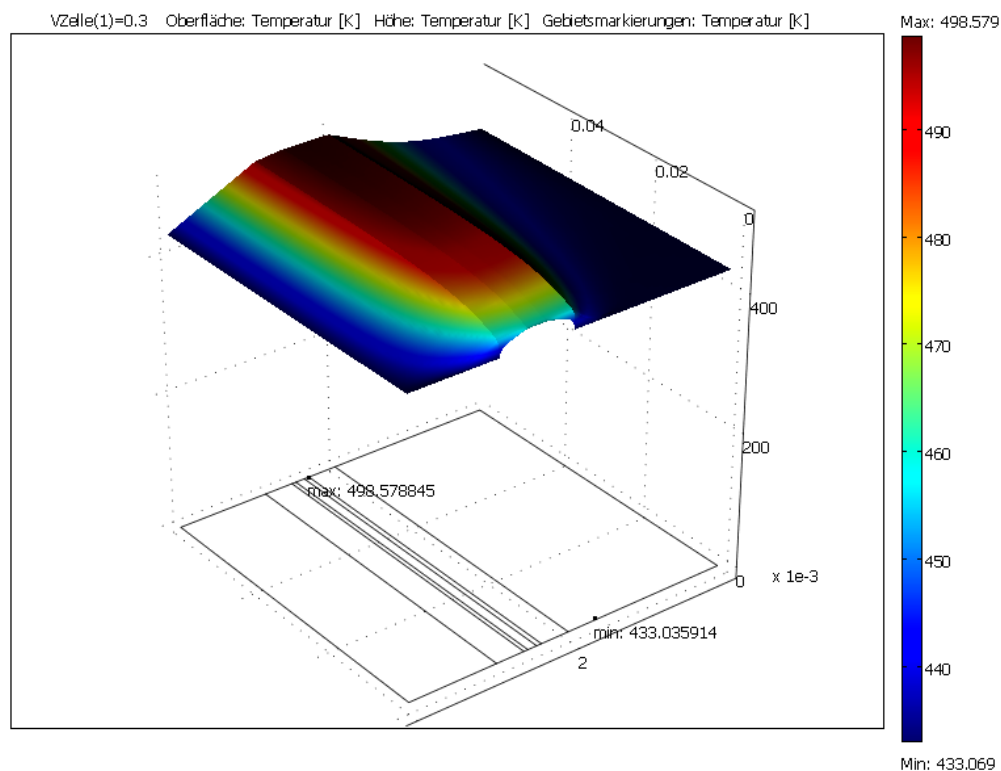


Abbildung 7.11.5-3: 3D-Plot Temperaturverteilung über alle Schichten unter Standardbedingungen bei einer Zellspannung von 0.3 V.

7.11.6 Validierung – Vergleich Simulation mit Experiment

In Abbildung 7.11.6-1 ist die mit dem 2D-Simulationsmodell berechnete Polarisationskurve bzw. UI-Kennlinie und in Abbildung 7.11.6-2 die mit dem Modell berechnete Leistungsdichte- bzw. PI-Kennlinie für Standardbedingungen ($T_z = 160\text{ °C}$, $p_a = p_k = 1\text{ bar abs.}$ und Standard-Stöchiometrien $S_a = 1.2$ und $S_k = 2.0$) dargestellt:

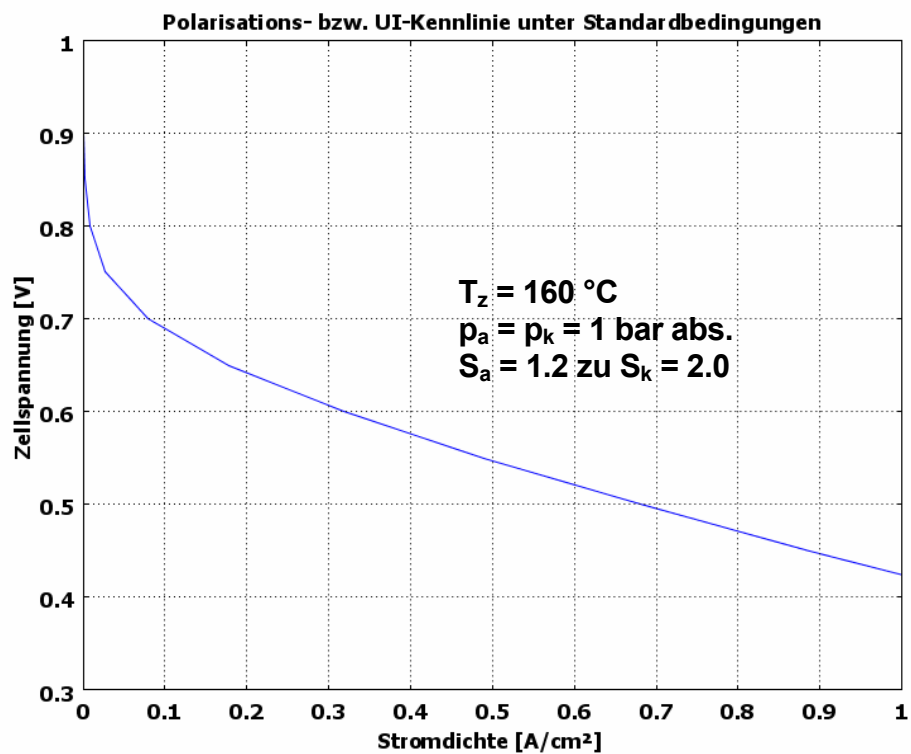


Abbildung 7.11.6-1: Mit dem 2D-Simulationsmodell berechnete Polarisationskurve bzw. UI-Kennlinie für Standardbedingungen.

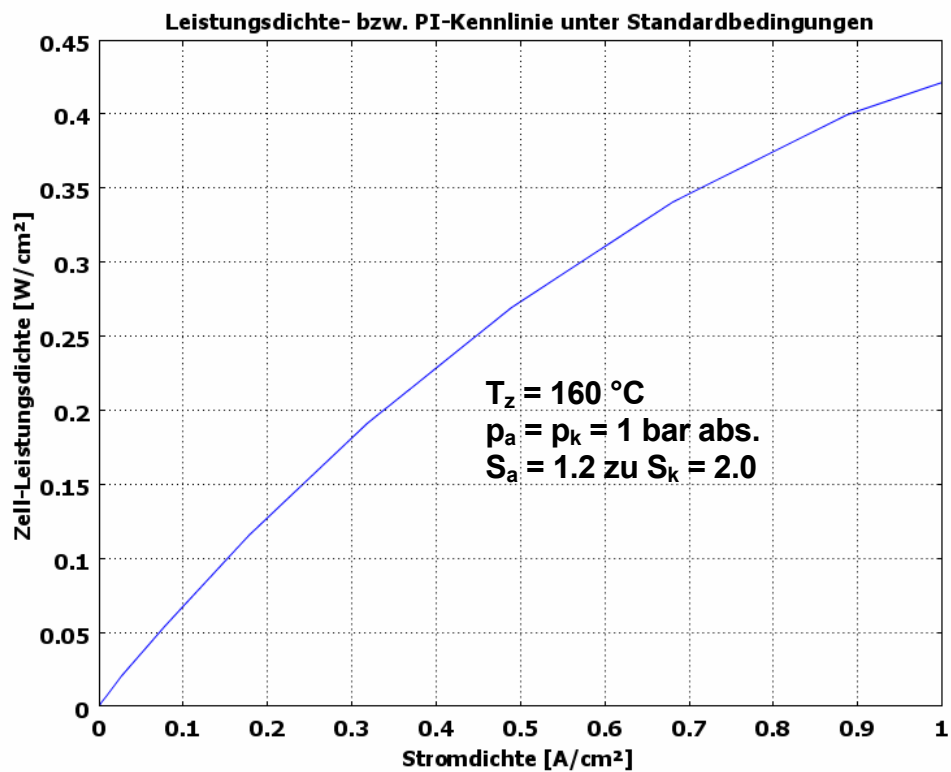


Abbildung 7.11.6-2: Mit dem 2D-Simulationsmodell berechnete Leistungsdichte- bzw. PI-Kennlinie für Standardbedingungen.

Die Stromdichte in der mit dem 2D-Simulationsmodell berechneten UI- und PI-Kennlinie wurde dabei mit Hilfe einer Integrationskopplungsvariablen und einer schwachen Nebenbedingung (siehe Anhang A 3.3) auf dem Rand Gaskanal-Diffusionsschicht bestimmt. Der anoden- und der kathodenseitige Rand liefern dabei äquivalente Stromdichtewerte. Alternativ kann die Stromdichte auch über eine Integration mit der vom LM-G-Anwendungsmodus für die festen Schichten generierten Gesamtstromdichte über die Fläche der jeweiligen anoden- oder kathodenseitigen katalytischen Schicht bestimmt werden.

Abbildung 7.11.6-3 zeigt den Vergleich von experimentell bestimmter mit der durch 2D-Simulation berechneten UI- und PI-Kennlinie unter Standardbedingungen. Man erkennt eine relativ gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Kennlinien. Bezogen auf die Zellspannung ergibt sich bei der PI-Kennlinie eine max. Abweichung von ca. 5 %; bei der UI-Kennlinie beträgt die Abweichung im Mittel weniger als 10 %. Bei höheren Zellspannungen nimmt die prozentuale Abweichung auf Grund der kleiner werdenden Stromdichte zu; eine maximale Differenz von 10 % wird hier jedoch auch nicht überschritten.

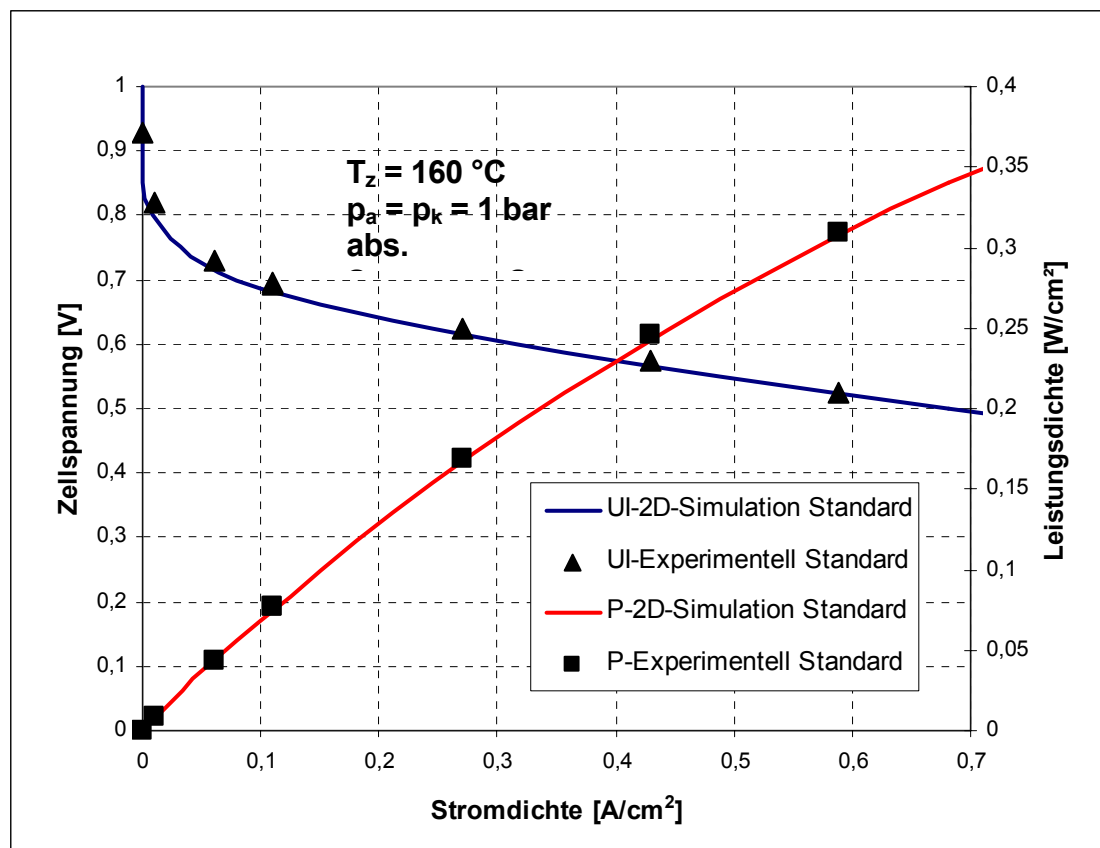


Abbildung 7.11.6-3: Vergleich von experimenteller mit durch 2D-Simulation berechneter UI- und PI-Kennlinie für Standardbedingungen.

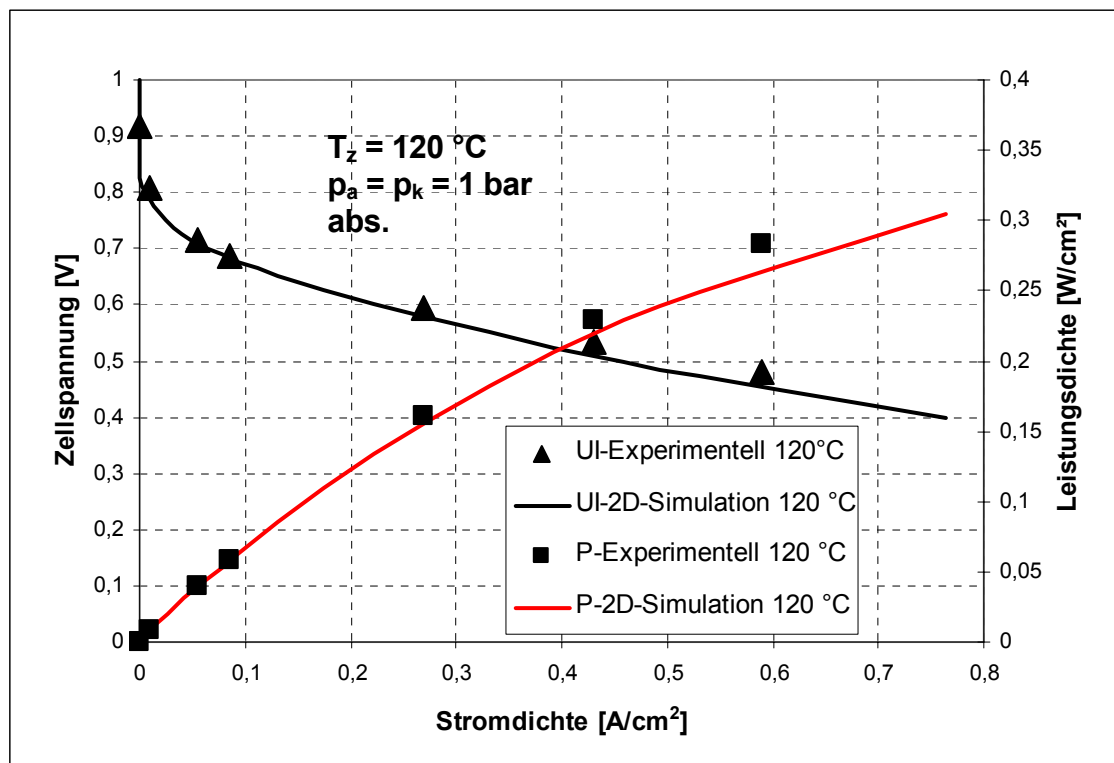


Abbildung 7.11.6-4: Vergleich von experimenteller mit durch 2D-Simulation berechneter UI- und PI-Kennlinie bei 120 °C (alle anderen Parameter Standardbedingungen).

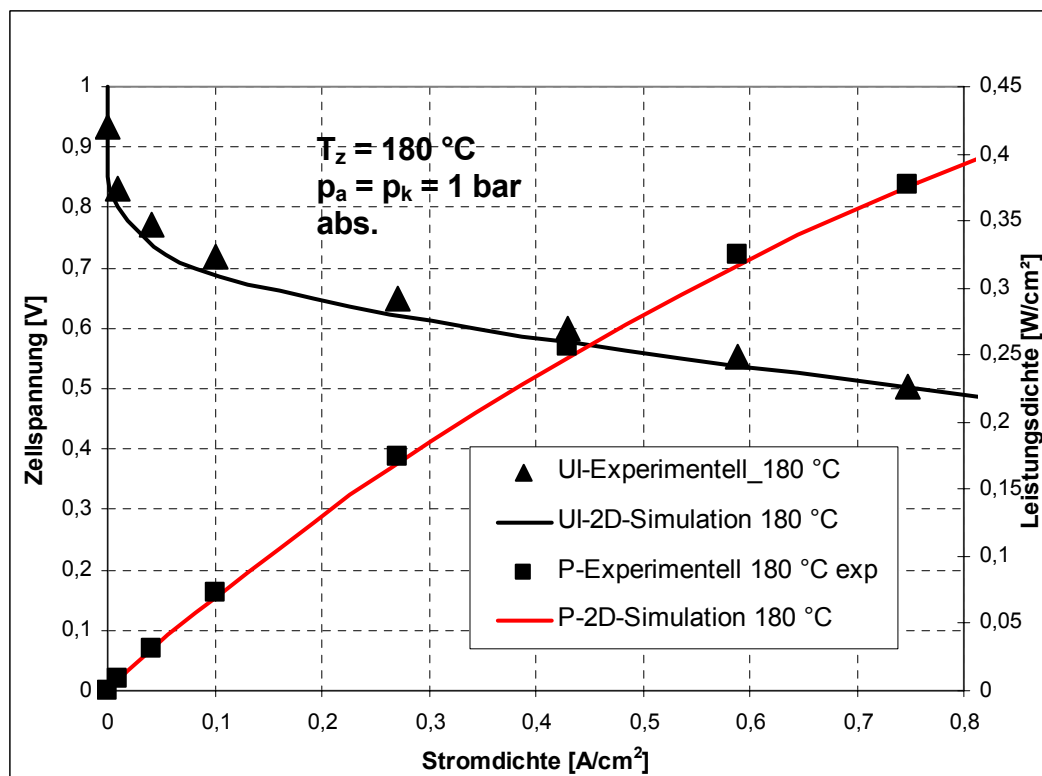


Abbildung 7.11.6-5: Vergleich von experimenteller mit durch 2D-Simulation berechneter UI- und PI-Kennlinie bei 180 °C (alle anderen Parameter Standardbedingungen).

Die Abbildungen 7.11.6-4 und 7.11.6-5 zeigen den Vergleich von experimenteller und berechneter UI- und PI-Kennlinie für Temperaturen von 120 und 180 °C (alle anderen Parameter entsprechen Standardbedingungen). Während bei 180 °C eine relativ gute Übereinstimmung festgestellt werden kann, ergeben sich bei 120 °C für Stromdichten über 0.5 A/cm² etwas größere Abweichungen. Dafür könnten Wärmeeffekte verantwortlich sein, die in der Simulationsrechnung nicht in entsprechendem Maß berücksichtigt werden.

Abbildung 7.11.6-6 zeigt die mit dem 2D-Simulationsmodell berechneten UI-Kennlinien für Temperaturen von 120 – 180 °C in 10 °C -Temperaturschritten (alle anderen Parameter entsprechen Standardbedingungen). Es ist eindeutig der gleiche Trend zu erkennen, der auch in den experimentellen Untersuchungen (siehe Abbildung 6.4.1-3) festgestellt werden konnte. Die Zellspannung und damit die Leistung steigen mit zunehmender Zelltemperatur an; der Spannungszugewinn wird dabei mit steigender Zelltemperatur kleiner. Im Unterschied zu den experimentellen UI-Kennlinien ist die Spreizung der 2D-Simulations-UI-Kennlinien bei Stromdichten unter 0.2 A/cm² weniger stark ausgeprägt. Im Bereich des optimalen Betriebspunktes von 0.6 V bei Stromdichten von 0.3 – 0.4 A/cm² ist die Übereinstimmung sehr gut.

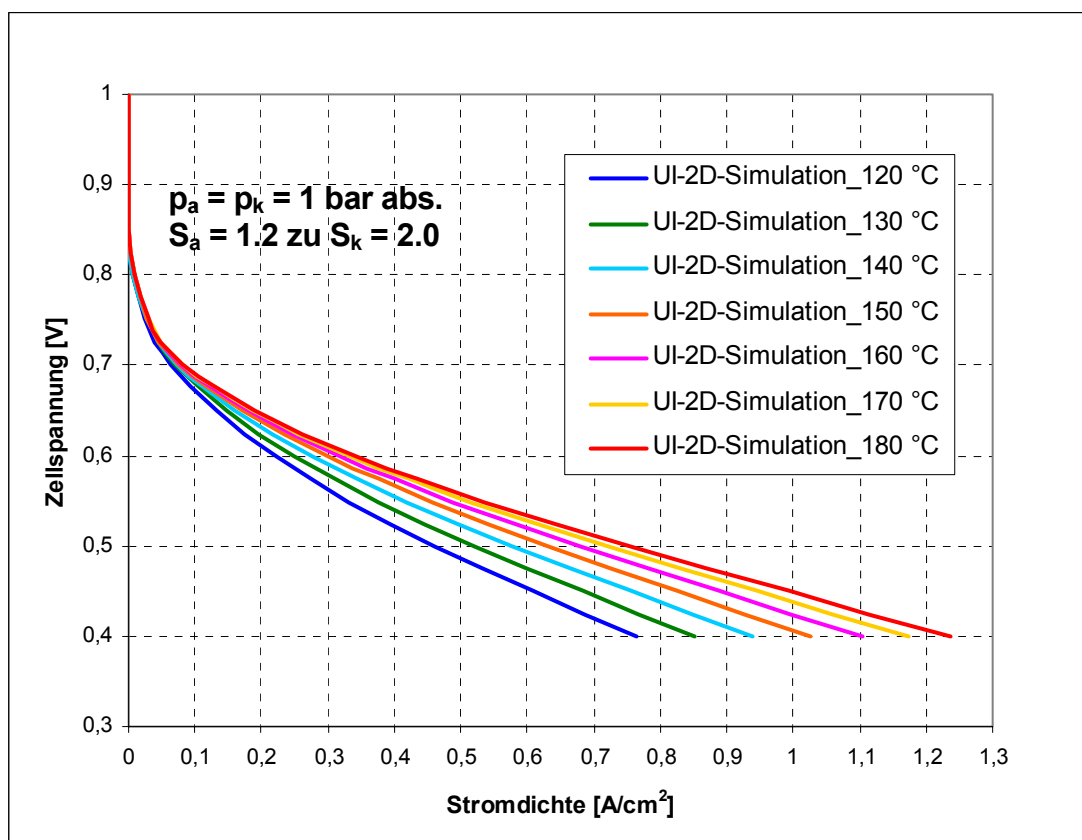


Abbildung 7.11.6-6: Mit dem 2D-Simulationsmodell berechnete UI-Kennlinien für Temperaturen von 120 – 180 °C (alle anderen Parameter Standardbedingungen).

Die Abbildungen 7.11.6-7 und 7.11.6-8 zeigen den Vergleich von experimentell bestimmten mit den durch 2D-Simulation berechneten UI- und PI-Kennlinien bei einer symmetrischer Druckbeaufschlagung ($p_a = p_k$) von 2 und 3 bar. In beiden Diagrammen ist die Übereinstimmung zwischen experimenteller und berechneter UI- und PI-Kennlinie bis zu einer Stromdichte von 0.5 A/cm^2 relativ gut; bei höheren Stromdichten treten geringe Abweichungen auf. Wie bereits vorhin erwähnt, könnte dies auf Wärmeeffekte zurückzuführen sein, die in der Simulationsrechnung nicht entsprechend berücksichtigt werden.

In Abbildung 7.11.6-9 sind die berechneten UI-Kennlinien für symmetrische Drücke von 1 – 3 bar abs. dargestellt. Hier ist auch der gleiche Trend zu beobachten, der bei den experimentellen Untersuchungen (siehe Diagramme 6.4.2-2 und 6.4.2-4) festgestellt werden konnte. Eine Erhöhung des Druckes führt zu einem Spannungs- bzw. Leistungsanstieg, der mit zunehmendem Druck kleiner wird. Der Spannungs- bzw. Leistungszugewinn von 2 auf 3 bar ist nur noch ca. halb so groß wie bei einer Druckerhöhung von 1 auf 2 bar. Die Spreizung der berechneten UI-Kennlinien bei Stromdichten $< 0.2 \text{ A/cm}^2$ stimmt mit der Spreizung der gemessenen UI-Kennlinien sehr gut überein.

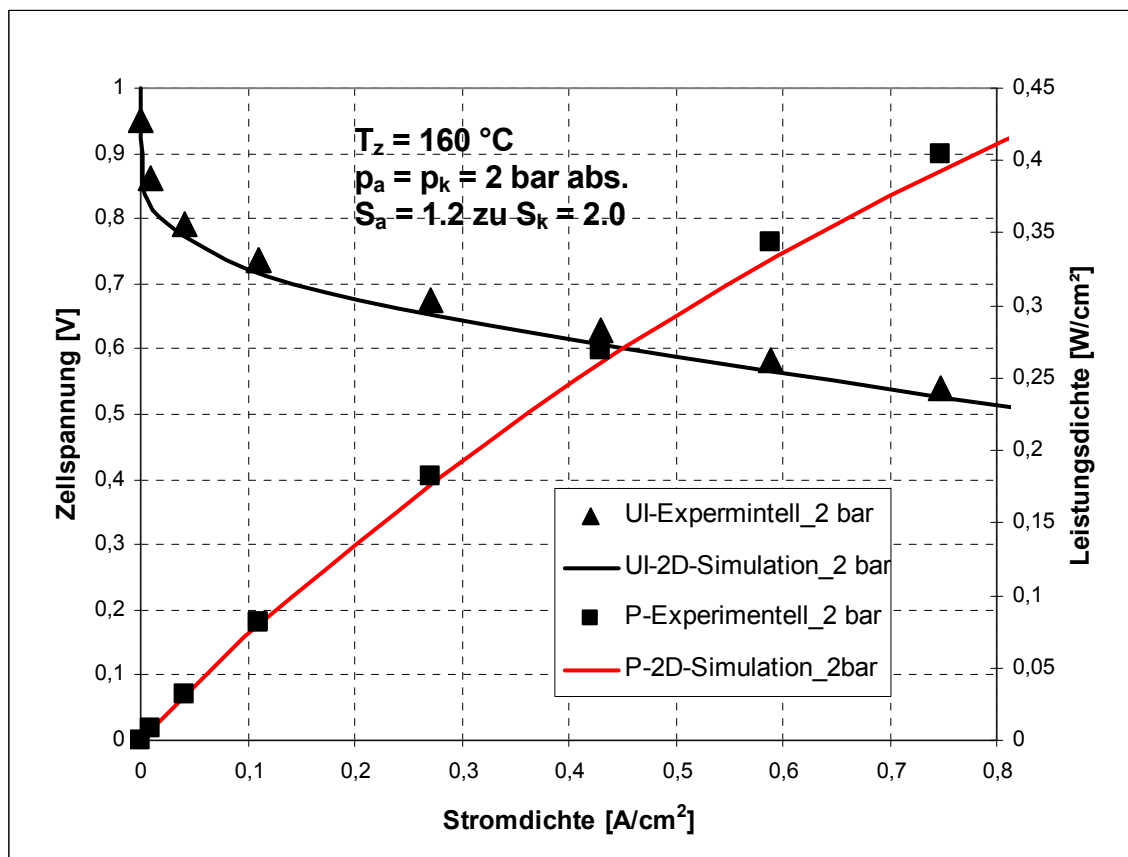


Abbildung 7.11.6-7: Vergleich von experimenteller mit durch 2D-Simulation berechneter UI- und PI-Kennlinie bei 2 bar (alle anderen Parameter Standardbedingungen).

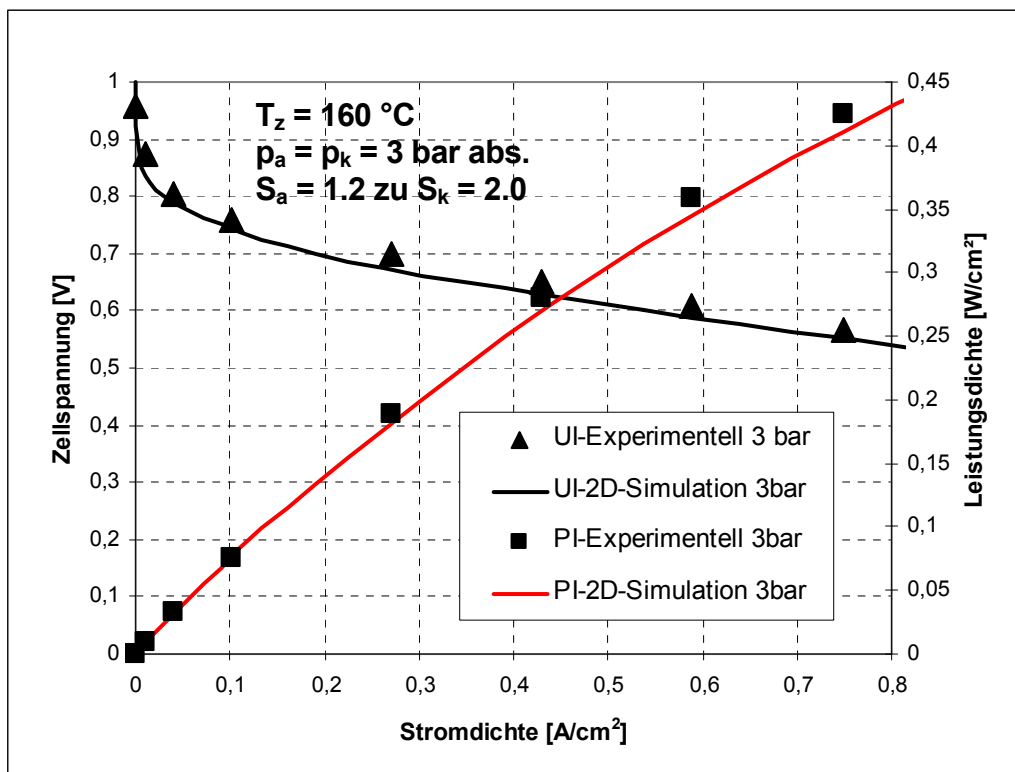


Abbildung 7.11.6-8 Vergleich von experimenteller mit durch 2D-Simulation berechneter UI- und PI-Kennlinie bei 3 bar (alle anderen Parameter Standardbedingungen).

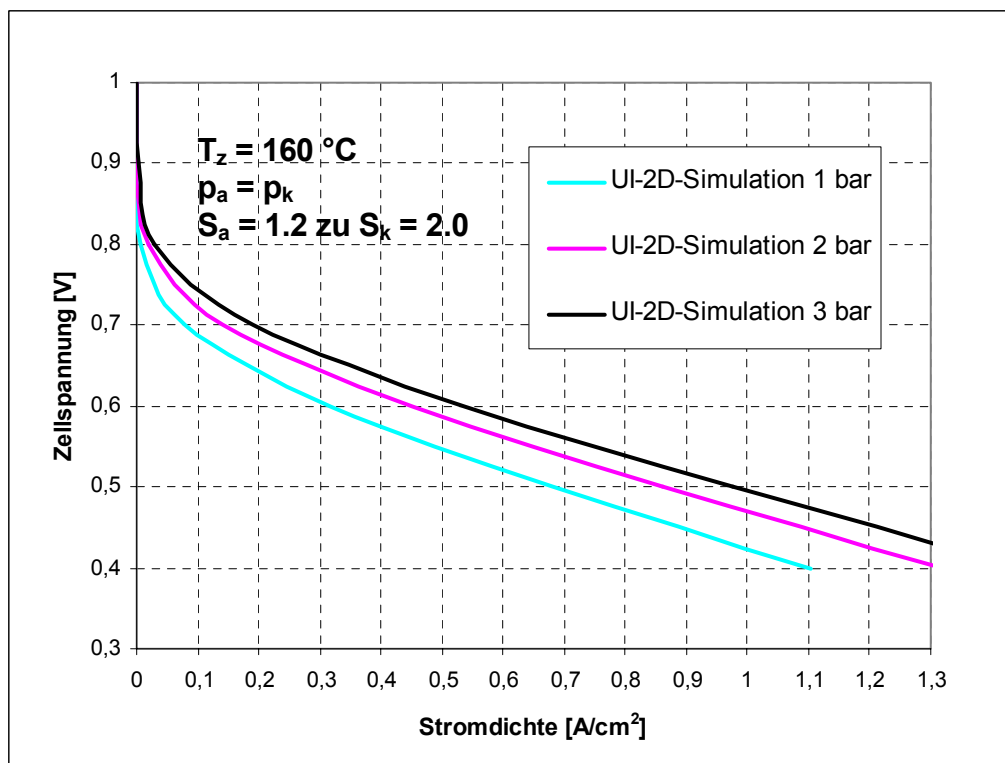


Abbildung 7.11.6-9: Mit dem 2D-Simulationsmodell berechnete UI-Kennlinien für symmetrische Drücke von 1 – 3 bar abs. (alle anderen Parameter Standardbedingungen).

Auch Stöchiometrieeffekte werden durch das Simulationsmodell mit guter Genauigkeit wiedergegeben. In Abbildung 7.11.6-10 sind die gemessenen und berechneten UI- und PI-Kennlinien bei $S_a = 1.2$ und $S_k = 4$ gegenübergestellt (alle anderen Versuchsparameter entsprechen Standardbedingungen):

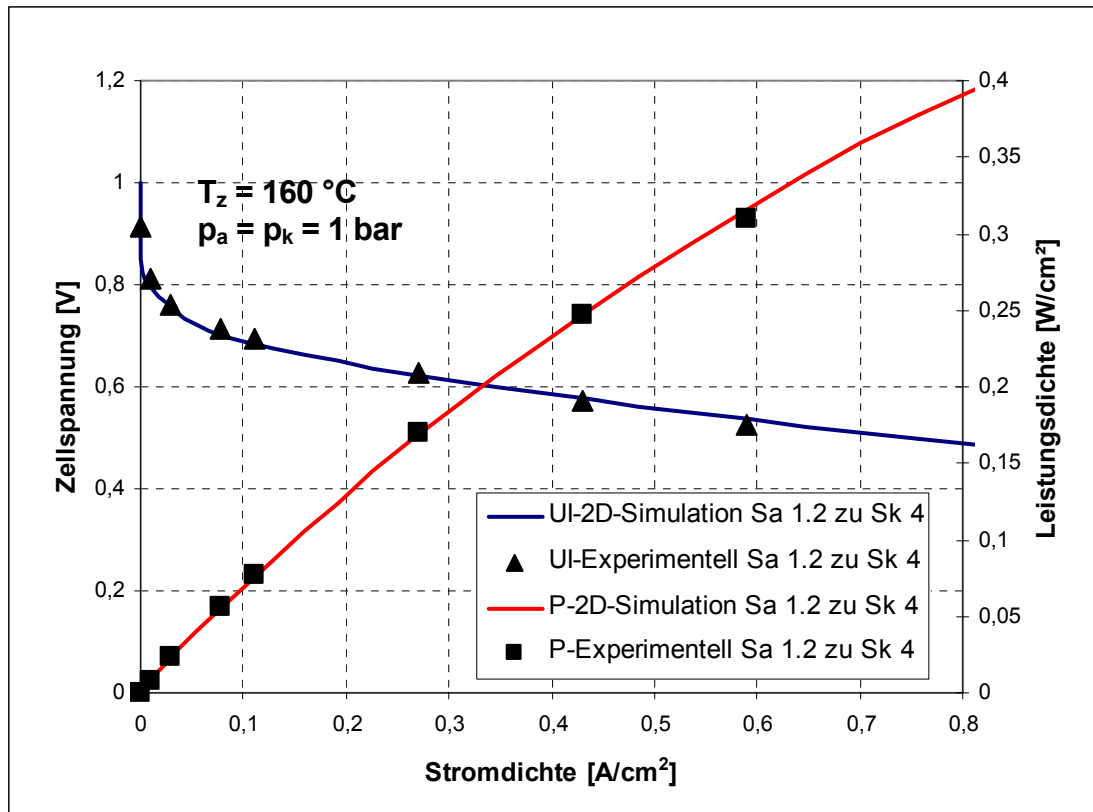


Abbildung 7.11.6-10: Mit dem 2D-Simulationsmodell berechnete UI- und PI-Kennlinien bei Anoden-Standard-Stöchiometrie $S_a = 1.2$ und einer Kathoden-Stöchiometrie von $S_k = 4$ (alle anderen Parameter Standardbedingungen).

Über den gesamten Stromdichte- und Spannungsbereich ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Werten; die Differenz liegt im Mittel unter 10 %. Damit sich im 2D-Simulationsmodell eine Veränderung der Kathoden-Stöchiometrie in einer Spannungsänderung auswirkt, muß der Molanteil x_i im Druckterm in der Butler-Volmer-Kinetik nach Gleichung (7.5-9) die durch die Stöchiometrie vorgegebenen veränderlichen Bedingungen wiedergeben. Anoden-Stöchiometrieeffekte wurden im Simulationsmodell nicht berücksichtigt, da diese nur einen sehr geringen bzw. keinen Einfluss auf das Leistungsverhalten haben. Der Stöchiometrie-Molanteil in der Butler-Volmer-Kinetik wurde mit Hilfe einer Integrationskopplungsvariablen erzeugt, die den vom Maxwell-Stefan-Anwendungsmodus generierten lokalen Molanteil über die katalytische Schicht als integralen Mittelwert beinhaltet.

Abbildung 7.11.6-11 zeigt die berechneten UI-Kennlinien für Kathoden-Stöchiometrien von $S_k = 2$ und $S_k = 4$ (alle anderen Versuchsparameter entsprechen Standardbedingungen). Man erkennt, dass das 2D-Simulationsmodell die Tendenz, dass die Zellspannung mit steigender Kathoden-Stöchiometrie zunimmt, richtig und mit guter Genauigkeit wiedergibt. Dies zeigt auch der Vergleich mit den Ergebnissen der experimentellen Untersuchungen, die in Abbildung 6.4.4-4 dargestellt sind.

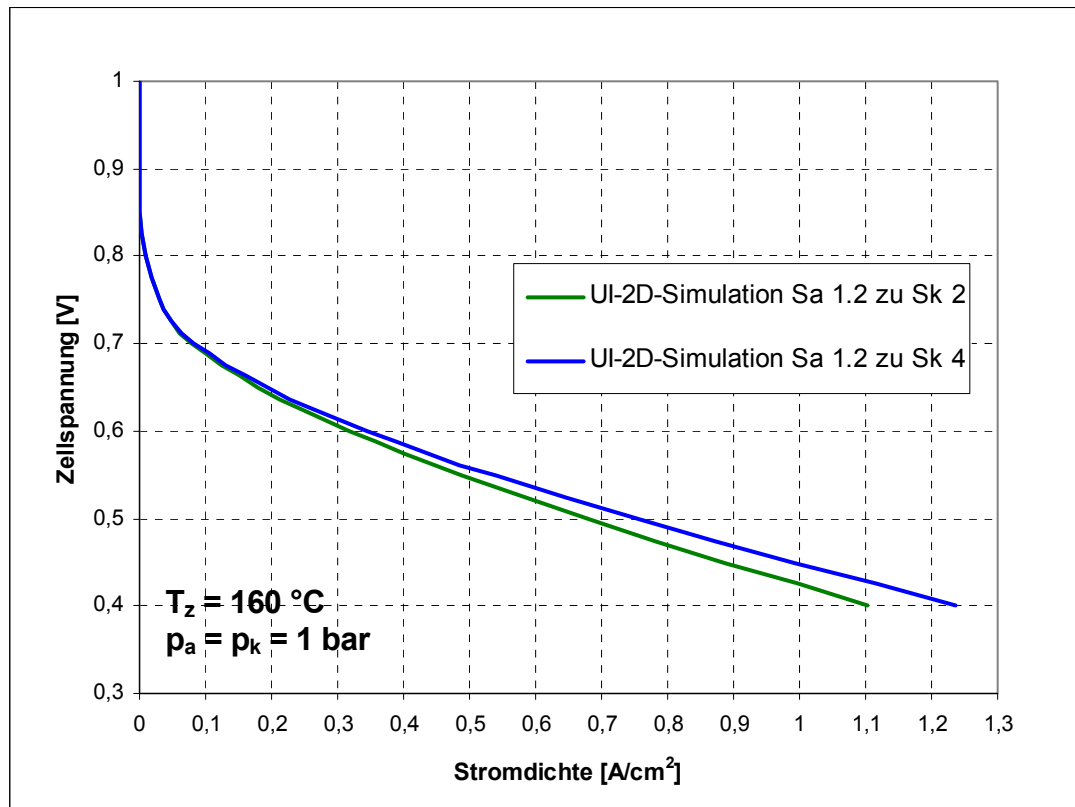


Abbildung 7.11.6-11: Mit dem 2D-Simulationsmodell berechnete UI-Kennlinien bei konstanter Anoden-Standard-Stöchiometrie $S_a = 1.2$ und Kathoden-Stöchiometrien von $S_k = 2$ und $S_k = 4$ (alle anderen Parameter Standardbedingungen).

Eine Einschränkung des Modells besteht darin, dass nur elektrochemische Reaktionen in der Gasphase berücksichtigt werden. Durch die Gaslöslichkeit der gasförmigen Reaktionskomponenten H_2 und O_2 in der flüssigen Phosphorsäure und dem PBI des Elektrolyten treten elektrochemische Flüssigphase-Reaktionen auf, die Einfluss auf den Ladungs- und Stofftransport haben [CheMun07]. Diesen Zweiphasen-Effekt in das Simulationsmodell zu integrieren ist nach Ansicht des Autors die Aufgabe von Entwicklern, die das Brennstoffzellen-Simulationsmodell in diesem Detail und auch in anderen Punkten verbessern sollten.

Ein weiterer Faktor, der zu Diskrepanzen zwischen Simulation und Experiment führt, ist die Tatsache, dass vom Hersteller der PBI-MEA „Celtec P 1000“ (PEMEAS bzw. BASF Fuel Cells) keine bzw. nur sehr unpräzise Informationen über wichtige physikalische Stoffparameter, wie z. B. Austauschstromdichte, Säurezusatzgrad oder elektrische und thermische Leitfähigkeiten der einzelnen Schichten, die einen entscheidenden Einfluss auf die Genauigkeit der Simulationrechnung haben, in Erfahrung gebracht werden konnten. Die in den Tabellen 7.8-1 bis 7.8-3 aufgelisteten physikalischen Stoffparameter der PBI-MEA, die der Simulationsrechnung zu Grunde liegen, sind zum größten Teil Literaturquellen entnommen oder wurden geschätzt. Nach Ansicht des Autors sollte bei weiteren Entwicklungsaktivitäten ein Fokus auf die exakte Ermittlung dieser physikalischen Stoffparameter gelegt werden. Dies kann mittels geeigneter experimenteller Untersuchungen und/oder adäquater Analyse- und Präparationsmethoden erfolgen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Validation bzw. die Gültigkeit des 2D-Simulationsmodells anhand der Überprüfung durch experimentelle Messergebnisse nachgewiesen werden konnte. Das in dieser Arbeit erstellte 2D-Simulationsmodell ist als Prozessmodell zur Beschreibung der physikalisch-chemischen Prozesse für die rechnerbasierte Entwicklung einer Brennstoffzelle im Rahmen des interdisziplinären Projektes „Virtuelle Brennstoffzelle“ geeignet.

Potenzial für weitere Verbesserungen des Simulationsmodells bestehen in der Erstellung eines Prozessmodells für Einzelzellen mit Nafion®-basierter NT-MEA [Eigenb+04, FonNil01, Fontes+04] und für Brennstoffzellen-Stapel mit beiden MEA-Typen. Konsequenterweise beinhaltet die Weiterentwicklung des Simulationsmodells auch die Erstellung eines Prozessmodells in einer 3D-Umgebung [BernDji03, CheMunc06], um bei der Zusammenführung von Prozess- und CAD/DMU-Modell bei der Projektierung einer virtuellen Brennstoffzelle auf eine einheitliche 3D-Geometriebasis zurückgreifen zu können.

Zusätzliches Potenzial für Verbesserungen bestehen in der Entwicklung eines Simulationsmodells, das auch instationäre bzw. dynamische Betriebsbedingungen nachbilden kann [Lemes04, Ziegler05, Stenger+05, Wöhr00, Yan+06, Zenith+06]. Dafür sollte der Brennstoffzellen-Prüfstand jedoch erst mit der erforderlichen Messtechnik zur Durchführung dynamischer Untersuchungen (z. B. EIS³¹ und CV³²) nachgerüstet werden, um die Simulationsergebnisse in geeigneter Weise validieren zu können [Datta+06].

³¹ EIS: Elektrochemische Impedanz-Spektroskopie.

³² CV: engl.: cyclic voltametry – zyklische Voltametrie.

A Anhang

A.1: Polynomansätze zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit von Prozess- und Stoffgrößen

A.1.1: Standardbildungsenthalpie und –entropie der Gesamt- Brennstoffzellenreaktion

Die temperaturabhängige Standardbildungsenthalpie h_0 und –entropie s_0 für die Gesamt-Brennstoffzellenreaktion nach Gleichung (3.1-3) kann für die einzelnen Spezies mittels folgender Polynomansätze³³ berechnet werden :

$$h_{0,i}(T) = a_i \frac{T}{1000} + \frac{b_i}{2} \left(\frac{T}{1000} \right)^2 + \frac{c_i}{3} \left(\frac{T}{1000} \right)^3 + \frac{d_i}{4} \left(\frac{T}{1000} \right)^4 + \frac{e_i}{\left(\frac{T}{1000} \right)} + f_i \quad (\text{A.1.1-1})$$

$$s_{0,i}(T) = a_i \ln \left(\frac{T}{1000} \right) + b_i \left(\frac{T}{1000} \right) + \frac{c_i}{2} \left(\frac{T}{1000} \right)^2 + \frac{d_i}{3} \left(\frac{T}{1000} \right)^3 + \frac{e_i}{\left(2 \frac{T}{1000} \right)} + g_i \quad (\text{A.1.1-2})$$

Die Koeffizienten zur Berechnung von $s_{0,i}(T)$ und $h_{0,i}(T)$ mit den Gleichungen (A.1.1-1) und (A.1.1-2) sind in der Tabelle A.1-1 aufgelistet:

Tabelle A.1.1-1: Koeffizienten zur Bestimmung der Standardbildungs-Enthalpie und -Entropie für die Gesamt-Brennstoffzellenreaktion

	a_i	b_i	c_i	d_i	e_i	f_i	g_i
Stickstoff N ₂	26,092	8,219	-1,976	0,159	0,044	-7,989	221,02
Sauerstoff O ₂	29,659	6,137	-1,187	0,096	-0,22	-9,861	237,948
Wasserstoff H ₂	33,662	-11,363	11,433	-2,773	-0,159	-9,981	172,708
Wasser H ₂ O (fl)	-203,606	1523,290	-3196,413	2474,455	3,855	-256,548	-488,716
Wasser H ₂ O (g)	30,092	6,833	6,794	-2,535	0,082	-250,881	223,397

Die Standardbildungs-Enthalpien Δh_R^0 und –Entropien Δs_R^0 lassen sich dabei entsprechend der Reaktionsgleichung (3.1-3) aus h_0 und s_0 mit Hilfe folgender Gleichungen berechnen [Barbir05]:

$$\begin{aligned}\Delta h_R^0 &= h_{0,\text{H}_2\text{O}} - h_{0,\text{H}_2} - \frac{1}{2} h_{0,\text{O}_2} \\ \Delta s_R^0 &= s_{0,\text{H}_2\text{O}} - s_{0,\text{H}_2} - \frac{1}{2} s_{0,\text{O}_2}\end{aligned}\quad (\text{A.1.1-3})$$

A.1.2: Dynamische Fluid-Viskosität, spezifische Wärmekapazität und thermische Leitfähigkeit

Die Temperaturabhängigkeit der dynamischen Fluid-Viskosität η_i der einzelnen Gas-Spezies wird nach folgenden Polynomfunktionen (COMSOL-Stoffdatenbank) berechnet:

$$\text{Sauerstoff:} \quad \eta_{\text{O}_2}(T) = -7.887 \cdot 10^{-12} \cdot T^2 + 4.427 \cdot 10^{-8} \cdot T + 5.2404 \cdot 10^{-6} \quad (\text{A.1.2-1})$$

$$\text{Wasserdampf:} \quad \eta_{\text{H}_2\text{O}}(T) = 9.174 \cdot 10^{-13} \cdot T^2 + 3.881 \cdot 10^{-8} \cdot T - 2.102 \cdot 10^{-6} \quad (\text{A.1.2-2})$$

$$\text{Wasserstoff:} \quad \eta_{\text{H}_2}(T) = -6.15 \cdot 10^{-12} \cdot T^2 + 2.22 \cdot 10^{-8} \cdot T - 3.27 \cdot 10^{-6} \quad (\text{A.1.2-3})$$

$$\text{Luft/Stickstoff:} \quad \eta_{\text{N}_2/\text{Luft}}(T) = -7.887 \cdot 10^{-12} \cdot T^2 + 4.427 \cdot 10^{-8} \cdot T + 5.204 \cdot 10^{-6} \quad (\text{A.1.2-4})$$

Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität $c_{p,i}$ der einzelnen Gas-Spezies wird nach folgenden Polynomfunktionen (COMSOL-Stoffdatenbank) berechnet:

$$\text{Sauerstoff:} \quad c_{p,\text{O}_2}(T) = -0.000259 \cdot T^2 + 0.0115 \cdot T + 895.93 \quad (\text{A.1.2-5})$$

$$\text{Wasserdampf:} \quad c_{p,\text{H}_2\text{O}}(T) = -0.0002 \cdot T^2 + 0.7929 \cdot T + 1673.1 \quad (\text{A.1.2-6})$$

$$\text{Wasserstoff:} \quad c_{p,\text{H}_2}(T) = -0.0045 \cdot T^2 + 5.4207 \cdot T + 12986 \quad (\text{A.1.2-7})$$

$$\text{Stickstoff:} \quad c_{p,\text{N}_2}(T) = 0.00084 \cdot T^2 - 0.198 \cdot T + 1070 \quad (\text{A.1.2-8})$$

$$\text{Luft:} \quad c_{p,\text{Luft}}(T) = 0.0769 \cdot T + 10769 \quad (\text{A.1.2-9})$$

Die Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit k_i der einzelnen Gas-Spezies wird nach folgenden Polynomfunktionen (COMSOL-Stoffdatenbank) berechnet:

$$\text{Sauerstoff:} \quad k_{\text{O}_2}(T) = 10^{(0.874 \cdot \log_{10}(\text{abs}(T)) - 3.74)} \quad (\text{A.1.2-10})$$

$$\text{Wasserdampf:} \quad k_{\text{H}_2\text{O}}(T) = 10^{(1.7816 \cdot \log_{10}(\text{abs}(T))^2 - 7.8203 \cdot \log_{10}(\text{abs}(T)) + 7.124)} \quad (\text{A.1.2-11})$$

$$\text{Wasserstoff:} \quad k_{\text{H}_2}(T) = 10^{(-0.278 \cdot \log_{10}(\text{abs}(T))^2 + 2.23 \cdot \log_{10}(\text{abs}(T)) - 5.54)} \quad (\text{A.1.2-12})$$

$$\text{Stickstoff:} \quad k_{\text{N}_2}(T) = 10^{(0.837 \cdot \log_{10}(\text{abs}(T)) - 3.659)} \quad (\text{A.1.2-13})$$

$$\text{Luft:} \quad k_{\text{Luft}}(T) = 10^{(0.816 \cdot \log_{10}(\text{abs}(T)) - 3.7142)} \quad (\text{A.1.2-14})$$

A.1.3: Sättigungsdampfdruck von Wasser

Der Sättigungsdampfdruck von Wasser p_{SDW} für Temperaturen im Bereich von 0 – 100 °C zur Bestimmung des Wassergehalts der Raumluft wird nach folgendem Polynomansatz berechnet [Barbir05]:

$$p_{\text{SDW}} = e^{(-5800.2206 \cdot T^{-1} + 1.3914993 - 0.048640239 \cdot T + 0.00014452083 \cdot T^2 - 0.00000014452093 \cdot T^3 + 6.5459673 \cdot \ln(T))} \quad (\text{A.1.3-1})$$

A.2: Kriterien zur Beurteilung der Gasströmung im Anoden- und Kathoden-Gaskanal

Die Reynolds (Re)-Zahl dient als Kriterium zur Beurteilung, ob die Gasströmung in einem Rohr bzw. Kanal laminar oder turbulent ist. Die Re-Zahl ist dabei als das Verhältnis von mittlerer Strömungsgeschwindigkeit \bar{u} multipliziert mit dem hydraulischen Durchmesser D_h zur kinematischen Viskosität ν definiert [SpurAks06, SchaKun07]:

$$\text{Re} = \frac{\bar{u} \cdot D_h}{\nu} = \frac{\bar{u} \cdot D_h \cdot \rho}{\eta} \quad (\text{A.2-1})$$

Die kinematische Viskosität ν kann dabei auch als Verhältnis aus dynamischer Viskosität η und Fluid-dichte ρ ausgedrückt werden. Bei Reynolds-Zahlen unter 2000 bleibt die Rohr- oder Kanalströmung

auch bei stark gestörtem Zulauf in jedem Fall laminar [SpurAks06]. Die Überprüfung nach Gleichung (A.2-1), ob in den Kanälen ein laminares Strömungsprofil vorliegt, muß für den Anoden- und den Kathoden-Gaskanal getrennt durchgeführt werden. Für die Kathode ergibt sich bei einer Querschnittsfläche $A_{K,E}$ von $2.33 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$ (Kanalbreite 1.19 mm x Kanalhöhe 1.96 mm) für einen Kanal ein hydraulischer Durchmesser von

$$D_{h,Ka} = \frac{4 \cdot A_{Ka}}{U_{Ka}} = \frac{4 \cdot 2.33 \cdot 10^{-6}}{2 \cdot 0.00119 + 2 \cdot 0.00196} = 0.00148 \text{ m} \quad (\text{A.2-2})$$

Da sich der gesamte Volumenstrom auf 3 parallele Gaskanäle aufteilt, muß $D_{h,Ka}$ in Gleichung (A.2-1) mit dem Faktor 3 multipliziert werden. Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit \bar{u}_{Ka} im Kathoden-Gaskanal berechnet sich aus dem Quotient von Kathodengas-Versorgungsvolumenstrom $\dot{V}_{Ka,V}$ zu gesamter Kanalquerschnittsfläche $A_{K,G}$. $\dot{V}_{Ka,V}$ wird dabei aus dem molaren Lufteingangsstrom $N_{Luft,ein}$ berechnet, der wiederum aus dem molaren O_2 -Verbrauch $N_{O_2,V}$ bei maximaler Zellstromdichte i_{max} unter Berücksichtigung der aktiven Zellfläche A_z nach folgender Gleichung bestimmt wird:

$$\begin{aligned} N_{O_2,ein} &= \frac{i_{max} \cdot A_z}{4 \cdot F} = \frac{9000 \cdot 0.004516}{4 \cdot 96487} = 1.053 \cdot 10^{-4} \text{ mol/s} \\ \rightarrow N_{Luft,ein} &= \frac{N_{O_2,ein}}{0.21} = \frac{1.053 \cdot 10^{-4}}{0.21} = 0.0005 \text{ mol/s} \end{aligned} \quad (\text{A.2.2-3})$$

Unter Berücksichtigung des Kathodendruckes p_{Ka} und der maximalen Kathoden-Stöchiometrie $S_{Ka,max}$ kann $\dot{V}_{Ka,V}$ jetzt nach dem allgemeinen Gasgesetz berechnet werden:

$$\begin{aligned} \dot{V}_{Ka,V} &= \frac{N_{Luft,ein} \cdot S_{Ka,max} \cdot R \cdot T}{p_{Ka}} = \frac{0.0005 \cdot 4 \cdot 8.314 \cdot 393}{1.013 \cdot 10^5} = 6.473 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s} \\ \rightarrow \bar{u}_{Ka} &= \frac{\dot{V}_{Ka,V}}{A_{K,G}} = \frac{6.473 \cdot 10^{-5}}{3 \cdot 2.33 \cdot 10^{-6}} = 9.25 \text{ m/s} \end{aligned} \quad (\text{A.2.2-4})$$

Um eine Aussage über die maximal auftretende Reynolds-Zahl zu erhalten, müssen die Parameter in den Gleichungen (A.2.2-3) und (A.2.2-4) so gewählt werden, dass diese die in den Versuchen aufgetretenen Extremwerte darstellen, die zu einer möglichst großen Reynolds-Zahl führen. Diese Extremwerte sind eine maximale Stromdichte i_{max} von 0.9 A/cm², die bei allen Versuchen nicht überschritten wurde, eine maximale Kathoden-Stöchiometrie S_k von 4 und eine minimale Zelltemperatur T von 393 K. Mit

den Gleichungen (7.4-7) bis (7.4-9) und den Polynomfunktionen (A.1.2-2) und (A.1.2-4) kann die dynamische Viskosität η_{Ka} ($2.24 \cdot 10^{-5} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$) und mit dem allgemeinen Gasgesetz die Dichte ρ_{Ka} (0.894 kg m^{-3}) des Gasgemischs im Kathoden-Gaskanal bei einer Temperatur von 393 K bestimmt und daraus die maximale Reynolds-Zahl berechnet werden:

$$\text{Re}_{\text{max,Ka}} = \frac{\bar{u}_{\text{Ka}} \cdot 3 \cdot D_{\text{h,Ka}} \cdot \rho_{\text{Ka}}}{\eta_{\text{Ka}}} = \frac{9.25 \cdot 3 \cdot 0.00148 \cdot 0.894}{2.24 \cdot 10^{-5}} = 1639.1 \quad (\text{A.2.2-5})$$

Unter diesen extremen Versuchsbedingungen ergibt sich damit eine maximale Reynolds-Zahl von 1639, die immer noch unterhalb der kritischen Reynolds-Zahl von 2000 liegt. Unter normalen Versuchsbedingungen mit einer Kathoden-Stöchiometrie von 2 und einer Zelltemperatur von 423 K ergibt sich im Kathoden-Gaskanal eine Reynolds-Zahl von ca. 777, die weit unterhalb des kritischen Wertes von 2000 liegt. Für den Anoden-Gaskanal mit einem hydraulischen Durchmesser $D_{\text{h,An}}$ von 0.00113 m, einer mittleren Strömungsgeschwindigkeit \bar{u}_{An} von 5.33 m s^{-1} bei maximaler Anoden-Stöchiometrie S_{a} von 2, einer Wasserstoffdichte ρ_{H_2} von 0.062 kg m^{-3} und einer dynamischen Wasserstoff-Viskosität von $1.1047 \cdot 10^{-5} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 1 bar und 393 K berechnet sich eine maximale Reynolds-Zahl von

$$\text{Re}_{\text{max,An}} = \frac{\bar{u}_{\text{An}} \cdot 3 \cdot D_{\text{h,An}} \cdot \rho_{\text{H}_2}}{\eta_{\text{H}_2}} = \frac{5.33 \cdot 2 \cdot 0.00113 \cdot 0.062}{1.1047 \cdot 10^{-5}} = 67.6 \quad (\text{A.2.2-6})$$

Diese maximale Reynolds-Zahl liegt weit unterhalb des kritischen Wertes von 2000. Damit kann selbst bei maximalen Volumenströmen von einem laminaren Strömungsprofil in beiden Gaskanälen ausgegangen werden.

Ein weiteres Kriterium zur Beurteilung der Gasströmung in Kanälen ist die Mach-Zahl Ma . Sie ist eine wichtige Kenngröße zur Beurteilung der Kompressibilität eines strömenden Gases und ist als das Verhältnis von mittlerer Strömungsgeschwindigkeit \bar{u} zur Schallgeschwindigkeit v_s definiert [SpurAks06]. Eine Gasströmung kann als inkompressibel betrachtet werden, wenn folgende Bedingung erfüllt wird:

$$\text{Ma} = \frac{\bar{u}}{v_s} < 0.3 \quad \text{bzw.} \quad \text{Ma}^2 \ll 1 \quad (\text{A.2.2-7})$$

Die Überprüfung der Inkompressibilität anhand dieses Kriteriums muss nur im Kathoden-Gaskanal durchgeführt werden, da die Strömungsgeschwindigkeit im Anoden-Gaskanal deutlich kleiner und v_s in Wasserstoff (ca. 1300 m/s) deutlich größer als in Luft bzw. Wasserdampf ist. Bei einer maximalen Strö-

mungsgeschwindigkeit von 9.25 m s^{-1} im Kathoden-Gaskanal ergibt sich nach Gleichung (A.2.2-7) für Luft bei einer Temperatur von 120°C ($v_s = 397.7 \text{ m/s}$) ein Wert für Ma von 0.02 bzw. für Ma^2 ein Wert von $5.4 \cdot 10^{-4}$; damit wird die Bedingung der Inkompressibilität in beiden Gaskanälen klar erfüllt.

A.3: Mathematische Definitionen und Erläuterungen

A.3.1 Mathematische Definitionen und Sätze

Die folgenden mathematischen Definitionen und Sätze sind der Literatur [Burg+04] entnommen und sollen zum besseren Verständnis der in dieser Arbeit verwendeten mathematischen Formeln dienen:

$$\text{Nabla-Operator } \nabla := \left(\frac{\partial}{\partial x_1}, \dots, \frac{\partial}{\partial x_n} \right) \quad (\text{A.3.1-1})$$

$$\text{Laplace-Operator } \Delta := \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \dots + \frac{\partial^2}{\partial x_n^2} \quad (\text{A.3.1-2})$$

$$\begin{aligned} \text{Eulersche Gammafunktion } \Gamma &:= \Gamma(x) := \int_{0+}^{\infty} e^{-t} \cdot t^{x-1} dt \quad (x > 0) \\ \Gamma(x+1) &= x \Gamma(x) \end{aligned} \quad (\text{A.3.1-3})$$

$$\text{Integralsatz von Gauß} \quad : \int_D \nabla \cdot U(x) d\tau = \int_{\partial D} \nabla \cdot U(x) n(x) d\sigma \quad (\text{A.3.1-4})$$

Erste Greensche Formel bzw. Satz von Gauß:

$$\int_D [U(x) \cdot \Delta V(x) + \nabla U(x) \cdot \nabla V(x)] = \int_{\partial D} U(x) \frac{\partial V(x)}{\partial n} d\sigma \quad (\text{A.3.1-5})$$

Zweite Greensche Formel:

$$\int_D [U(x) \cdot \Delta V(x) - V(x) \cdot \Delta U(x)] d\tau = \int_{\partial D} \left[U(x) \frac{\partial V(x)}{\partial n} - V(x) \frac{\partial U(x)}{\partial n} \right] d\sigma \quad (\text{A.3.1-6})$$

A.3.2 Partielle Differentialgleichungen

Unter einer partiellen Differentialgleichung (PDGL) k -ter Ordnung mit den unabhängigen Variablen $x_i = (x_1, \dots, x_n)$ und der abhängigen Variablen $u(x_i)$ versteht man eine Gleichung der Form [Burg+04]:

$$F\left(x_i, u(x_i), \frac{\partial u(x_i)}{\partial x_1}, \dots, \frac{\partial u(x_i)}{\partial x_n}, \dots, \frac{\partial^k u(x_i)}{\partial x_n^k}\right) = 0 \quad (\text{A.3.2-1})$$

Die PDGL wird dabei als linear bezeichnet, wenn der durch $L(u) = F(\dots)$ erklärte Operator L bezüglich u linear ist. Die meisten physikalischen Gesetze, wie die des Stoff- und Wärmetransports oder der Quantenmechanik, können mit partiellen Differentialgleichungen zweiter Ordnung beschrieben werden. Eine PDGL zweiter Ordnung mit einer abhängigen Variablen u und zwei unabhängigen Variablen x und y hat folgende Form [Zimm07, Strauss95]:

$$a \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + 2b \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} + c \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + d \frac{\partial u}{\partial x} + e \frac{\partial u}{\partial y} + f u + g = 0 \quad (\text{A.3.2-2})$$

Die Koeffizienten a , b , c , d und e sind dabei Funktionen der unabhängigen Variablen x und y oder konstant. In Abhängigkeit von der Größe der Koeffizienten der Terme mit den höchsten Ableitungen unterscheidet man jetzt drei grundlegende Fälle [Burg+04, Dietr04]:

elliptisch:	$b^2 - a \cdot c < 0$
parabolisch:	$b^2 - a \cdot c = 0$
hyperbolisch:	$b^2 - a \cdot c > 0$

Zur Bestimmung einer eindeutigen Lösung der PDGL müssen entsprechende Rand- und Anfangsbedingungen spezifiziert werden. Die Randbedingungen sind dabei auf dem Rand des jeweiligen Gebiets definierte Gleichungen, die die unbekannte Funktion $u(x_i)$ oder eine Ableitung von $u(x_i)$ festlegen. Die Randbedingungen können dabei prinzipiell in drei Arten unterteilt werden [Auz03, Mai03, Felder07]:

- **Randbedingung nach Neumann:**

Bei dieser Randbedingung wird der lokale Gradient von $u(x_i)$ entlang des Normalenvektors \bar{n} vorgegeben:

$$\frac{\partial}{\partial \bar{n}} u(x_i) = \gamma(x_i) \quad (\text{A.3.2-3})$$

- **Randbedingung nach Dirichlet:**

Hier wird die unbekannte Funktion $u(x_i)$ auf dem Rand vorgegeben:

$$u(x_i) = \varphi(x_i) \quad (\text{A.3.2-4})$$

- **Gemischte Randbedingung:**

Hier ist der Gradient auf dem Rand eine Funktion von $u(x_i)$:

$$\frac{\partial}{\partial \bar{n}} u(x_i) + \alpha u(x_i) = \beta(x_i) \quad (\text{A.3.2-5})$$

A.3.3 Erläuterungen zur Finite Elemente Methode (FEM)

Beim FEM-Verfahren wird in den Knotenpunkten des auf der Modellgeometrie erzeugten Rechengitters bzw. Netzes versucht, mit Hilfe einer Ansatzfunktion $\Phi(x)$ eine Näherungslösung für die abhängige unbekannte Funktion $u(x_i)$ in den Knotenpunkten zu ermitteln. Das grundlegende Verfahren dafür ist die Methode der gewichteten Residuen. Dabei wird die gesuchte Funktion u mit einer Ansatzfunktion (x) durch lineare unabhängige Basisfunktionen $N_k(x)$ (elementweise polynomiale Formfunktionen) und den Knotenvariablen Φ_k approximiert [Schäfer99]:

$$\phi(x) = \sum_{k=1}^N \phi_k \cdot N_k(x) \quad (\text{A.3.3-1})$$

Die Randbedingungen werden dabei über entsprechende Randknotenvariablen in die Ansatzfunktion mit einbezogen. Wenn die Ansatzfunktion $\Phi(x)$ in die zu lösende Differentialgleichung eingesetzt wird, kann keine exakte Lösung ermittelt werden. Als Maß für den Fehler f , der sich dabei ergibt, wird das Residuum R definiert:

$$R = \Delta \phi(x) + f \quad (\text{A.3.3.-2})$$

Das Residuum wird jetzt mit einer Gewichtsfunktion multipliziert und über das Gebiet V integriert und es wird verlangt, dass der mit dem Ansatz $\Phi(x)$ gemachte Fehler bezüglich der Gewichte im integralen Mittel verschwindet [Mai03]:

$$\int_V R \omega \, dV = \int_V (\Delta \phi(x) - f) \omega \, dV \quad (\text{A.3.3-3})$$

Um eine eindeutige numerische Lösung für die unbekannten Knotenvariablen Φ_k zu erhalten, muß Gleichung (3.3-3) mit N unabhängigen Gewichtsfunktionen ω_j gebildet werden. Für beliebige Gewichtsfunktionen nennt man diese Vorgehensweise *Verfahren der gewichteten Residuen* [Schäfer99]. Setzt man jetzt für die Gewichtsfunktionen ω_j die Basisfunktionen $N_k(x)$ in Gleichung (3.3-3) ein, so bezeichnet man dieses Verfahren als die *Methode von Galerkin*. Nach Einsetzen von N_k und Anwendung der Greenschen Formel bzw. des Integralsatzes nach Gauß (Gleichung 3.1-5) erhält man aus Gleichung (3.3-3) folgenden Ausdruck:

$$\sum_{k=1}^N \phi_k \int_V R \nabla N_k \nabla N_j \, dV = \int_V f N_j \, dV \quad \text{für } j = 1, \dots, N \quad (\text{A.3.3-4})$$

Nach einer linearen Transformation der Netzelemente (z. B. Dreieck- oder Rechteckelemente) auf ein Einheitsnetzelement können die Integrale in Gleichung (A.3.3-4) jetzt als N algebraische Gleichungen mit N Unbekannten N_k dargestellt und unter Berücksichtigung der Randbedingungen gelöst werden. Gleichung (3.3-4) ist gegenüber der ursprünglichen PDGL um eine Ordnung in den Ableitungen reduziert und wird auch als *Schwache Lösung* der Differentialgleichung bezeichnet [KnaAng00].

Bei einer schwachen Lösung werden die Beschränkungen bzw. Bedingungen für die Feldvariablen in schwacher Form formuliert; dies ist der Kern bzw. zentrales Element der FEM. Im Gegensatz dazu müssen bei der starken Form einer zu lösenden PDGL mit ihren Randbedingungen die Feldvariablen kontinuierlich und ihre partiellen Ableitungen müssen bis zur Ordnung der PDGL ebenfalls kontinuierlich sein; dies ist eine starke Forderung, die in vielen Fällen nicht zu erfüllen ist. Die schwache Form ersetzt diese Forderung durch eine schwächere Bedingung für die Funktionen, indem die Funktionen wie eben beschrieben mit einer Testfunktion multipliziert und über das Gebiet integriert werden, so dass die Bedingungen erfüllt und diskontinuierliche Funktionen jetzt integriert werden können.

Tabellenverzeichnis

3.4-1:	<i>Spezifische Eigenschaften der verschiedenen Brennstoffzellentypen</i>	25
6.1:	<i>Materialeigenschaften und geometrische Abmessungen der bei den experimentellen Untersuchungen mit der Einzelzelle verwendeten MEAs</i>	89
6.2:	<i>Technische Spezifikation Prüfstand Evaluator[®] C-100</i>	93
6.2-1:	<i>MEA-Einfahrprozeduren bei der Einzelzelle</i>	98
6.3-1:	<i>Standard-Versuchsparameter zur Aufzeichnung der Polarisationskurven</i>	99
6.5.4-1:	<i>Versuchsparameter zur Bestimmung von stationären Betriebspunkten beim VW-HT-PEM-Stack</i>	126
7.8-1:	<i>Nominale Stoffeigenschaften PBI-Membran</i>	171
7.8-2:	<i>Nominale Stoffeigenschaften Diffusionsschichten PBI-MEA</i>	172
7.8-3:	<i>Nominale Stoffeigenschaften katalytische Schichten PBI-MEA</i>	172
7.8-4:	<i>Nominale Fluid-Stoffeigenschaften</i>	173
7.8-5:	<i>Nominale Gas-Paar-Diffusionskoeffizienten</i>	173
7.10-1:	<i>Abhängige Variablen und verwendete Anwendungsmodule in der Simulationsrechnung</i>	176
A.1.1-1:	<i>Koeffizienten zur Bestimmung der Standardbildungsenthalpie- und entropie für die Gesamt-Brennstoffzellenreaktion</i>	203

Abbildungsverzeichnis

2.1-1:	<i>Mögliches zukünftiges auf Wasserstoff basierendes Energieversorgungs- und Bedarfs-Konzept.</i>	6
2.1-2:	<i>Mögliches zukünftiges auf Brennstoffzellen basierendes Brennstoff- und Anwendungs-Energie-Konzept.</i>	7
2.2-1:	<i>Entwicklungsplan für stationäre Anwendungen in der Hausenergieversorgung</i>	9
3.1-1:	<i>Funktionsprinzip der PEM-Brennstoffzelle</i>	15
3.1-2:	<i>Stofftransportvorgänge und elektrochemische Reaktionen in einer NT- PEM-Brennstoffzelle</i>	16
3.2-1:	<i>Konstruktiver Aufbau einer PEM-Einzel-Brennstoffzelle.</i>	17
3.2-2:	<i>Strömungskanal-Muster in Gasverteilern von Brennstoffzellen</i>	21
3.3-1:	<i>Prinzipieller Aufbau eines PEM-Brennstoffzellen-Stapels</i>	23
3.3-2:	<i>PEM-Brennstoffzellen-Stapel mit graphitbasierten Bipolar-Platten</i>	24
4.2-1:	<i>Schematische Darstellung der Energiezustände der Wasserstoff-Ladungstransfer-Reaktion durch Chemisorption</i>	45
4.2-2:	<i>Ausgleich zwischen chemischer und elektrochemischer Potenzialdifferenz bei der chemisorbierten Wasserstoffreaktion.</i>	48
4.2-3:	<i>Mögliche Form des Spannungsprofils in einer Brennstoffzelle mit dem Galvani-Potenzial an Anode und Kathode</i>	49
4.2-4:	<i>Reduzierung des Galvani-Potenzials über einer Reaktions-Grenzschicht zur Favorisierung der Hin- gegenüber der Rück-Reaktion</i>	50
4.2-5:	<i>Graphische Darstellung der Durchtritts-Strom-Spannungs-Kurve</i>	51

4.2-6:	<i>Polarisations- und Leistungsdichte-Kurve einer PEM-Brennstoffzelle</i>	57
4.2-7:	<i>Polarisationskurve bzw. Strom-Spannungs-Kennlinie einer PEM-Brennstoffzelle mit den unterschiedlichen Verlustspannungen</i>	58
5.4-1:	<i>Chemische Struktur von Nafion</i>	71
5.4-2:	<i>Netzwerk einer gequollenen Nafion®-Membran mit Ionenclustern und Ionenkanälen.</i>	72
5.4-3:	<i>Darstellung des Strukturdiffusions-Mechanismus für den Ladungstransport durch Protonen in Wasser</i>	75
5.4-4:	<i>Solvens- und Protonentransport in Nafion-Membranen</i>	76
5.5-1:	<i>Chemische Strukturformel von PBI</i>	78
5.5-2:	<i>Vereinfachte Darstellung des Protonentransport-Mechanismus in NT-PEM und HT-PEM-Brennstoffzellen</i>	80
5.5-3:	<i>Protonenleitungs-Mechanismus in flüssigem Imidazol</i>	82
5.5-4:	<i>Schema der Protonenleitung in PBI/H₃PO₄-Membranen</i>	83
5.6-1:	<i>Struktureller Aufbau von AB-PBI</i>	85
5.6-2:	<i>Schematische Darstellung des Aufbaus einer PBI-Membran-Elektroden-Einheit.</i>	87
6.1:	<i>Verwendete Einzel-Brennstoffzelle im Betriebszustand</i>	90
6.2:	<i>Verwendete Einzel-Brennstoffzelle im demontierten Zustand</i>	90
6.1-1:	<i>Verwendeter Brennstoffzellen-Prüfstand.</i>	92
6.1-2:	<i>MSR-Fliessbild Brennstoffzellen-Prüfstand Evaluator® C-100</i>	93
6.1-3:	<i>R&I-Schema – Bedienoberfläche von FuelWork®</i>	95

6.4.1-1:	<i>Einfluss der Zelltemperatur T_z auf den Verlauf der Polarisationskurve der Nafion[®]-NT-MEA.</i>	100
6.4.1-2:	<i>Leistungsdichtekennlinien der Nafion[®]-NT-MEA bei Zelltemperaturen von 50 bis 80 °C</i>	101
6.4.1-3:	<i>Einfluss der Zelltemperatur T_z auf den Verlauf der Polarisationskurve der PBI-HT-MEA</i>	102
6.4.2-1:	<i>Einfluss einer symmetrischen Druckbeaufschlagung ($p_a = p_k$) auf den Verlauf der Polarisationskurve der Nafion[®]- NT-MEA</i>	103
6.4.2-2:	<i>Einfluss des Druckes bei symmetrischer Druckbeaufschlagung ($p_a = p_k$) auf den Verlauf der Polarisationskurve der PBI-HT-MEA.</i>	104
6.4.2-3:	<i>Einfluss des Druckes bei asymmetrischer Druckbeaufschlagung ($p_a \neq p_k$) auf den Verlauf der Polarisationskurve der Nafion[®]- NT-MEA</i>	105
6.4.2-4:	<i>Einfluss des Druckes bei asymmetrischer Druckbeaufschlagung ($p_a \neq p_k$) auf den Verlauf der Polarisationskurve der PBI-HT-MEA.</i>	105
6.4.3-1:	<i>Einfluss der Befeuchtung unter symmetrischen Bedingungen ($rF_a = rF_k$) auf den Verlauf der Polarisationskurve der Nafion[®]- NT-MEA</i>	107
6.4.3-2:	<i>Einfluss der Befeuchtung unter asymmetrischen Bedingungen ($rF_a \neq rF_k$) auf den Verlauf der Polarisationskurve der Nafion[®]- NT-MEA</i>	108
6.4.3-3:	<i>Einfluss der Befeuchtung unter asymmetrischen Bedingungen ($rF_a \neq rF_k$) auf den Verlauf der Polarisationskurve der Nafion[®]- NT-MEA</i>	108
6.4.3-4:	<i>Leistungsdichtekennlinien der Nafion[®]- NT-MEA unter asymmetrischen Befeuchtungsbedingungen</i>	109
6.4.4-1:	<i>Einfluss der Kathoden-Stöchiometrie S_k auf den Verlauf der Polarisationskurve der Nafion[®]- NT-MEA</i>	110

6.4.4-2:	<i>Einfluss der Anoden-Stöchiometrie S_a auf den Verlauf der Polarisationskurve der Nafion[®]- NT-MEA</i>	111
6.4.4-3:	<i>Leistungsdichtekennlinien der Nafion[®]- NT-MEA bei veränderlichen Stöchiometrien</i>	112
6.4.4-4:	<i>Einfluss der Anoden- (S_a) und Kathoden-Stöchiometrie (S_k) auf den Verlauf der Polarisationskurve der PBI-HT-MEA.</i>	112
6.4.4-5:	<i>Leistungsdichtekennlinien der PBI-HT-MEA bei veränderlicher Anoden- (S_a) und Kathoden-Stöchiometrie (S_k)</i>	113
6.4.5-1:	<i>Einfluss von zyklischen An- und Abfahrvorgängen auf die Polarisations- und Leistungsdichtekennlinien der PBI-HT-MEA.</i>	115
6.4.5-2:	<i>Einfluss der Anzahl von zyklischen An- und Abfahrvorgängen auf die Zellspannung der PBI-HT-MEA</i>	115
6.4.5-3:	<i>Einfluss von Temperatur-Lastwechsel-Zyklen auf die Leistungsdichte einer Standard-PBI/H_3PO_4-HT-MEA im Vergleich zur neu entwickelten VW-HT-MEA</i>	118
6.4.6-1:	<i>Leistungsdichtekennlinien der PBI-HT-MEA und der Nafion[®]-NT-MEA</i>	119
6.5.1-1:	<i>Einfluss der Zelltemperatur T_z auf den Verlauf der Polarisationskurve beim VW-HT-PEM-Stack.</i>	120
6.5.1-1:	<i>Leistungsdichtekennlinien VW-HT-PEM-Stack bei veränderlicher Zelltemperatur</i>	121
6.5.2-1:	<i>Einfluss des Druckes bei symmetrischer Druckbeaufschlagung ($p_a = p_k$) auf den Verlauf der Polarisationskurve beim VW-HT-PEM-Stack</i>	122
6.5.2-2:	<i>Leistungsdichtekennlinien VW-H-PEM-Stack bei veränderlicher symmetrischer Druckbeaufschlagung ($p_a = p_k$), einer konstanten Zelltemperatur von 165 °C und Standard-Stöchiometrien (ohne Befeuchtung)</i>	123
6.5.3-1:	<i>Einfluss der Anoden-Stöchiometrie (A) auf den Verlauf der Polarisationskurve beim VW-HT-PEM-Stack</i>	124

6.5.4-1:	Ausschnitt aus dem Versuchsprotokoll zur Bestimmung des stationären Betriebspunktes beim VW-HT-PEM-Stack	125
6.5.4-2:	Stationäre Stack-Leistung beim VW-HT-PEM-Stack in Abhängigkeit der Stack-Temperatur und Stromlasten von 30, 40 und 45 A	127
7-1:	Modellierung und Diagnostik beim Brennstoffzellen-Entwicklungs-Prozess	131
7.1-1:	3D-Geometrie der verwendeten Einzel-Brennstoffzelle	133
7.1-2:	3D-Geometrie der verwendeten Einzel-Brennstoffzelle – Einzelheit zu Abbildung 7.1.1 .	133
7.1-3:	3D-Geometrie der verwendeten Einzel-Brennstoffzelle – Detail-Ausschnitt mit 3 Anoden- und Kathoden-Gas-Kanälen, 5-Schicht-MEA und Schnittebenen.	134
7.1-4:	3D-Geometrie der verwendeten Einzel-Brennstoffzelle – Detail-Ausschnitt mit 2 Anoden- und Kathoden-Gaskanälen	134
7.1-5:	2D-Geometrie (x-z-Schnittebene aus Abbildung 7.1-3 bzw. 7.1-4) der verwendeten Einzel-Brennstoffzelle als Rechengebiet für die Simulationsrechnungen	135
7.3-1:	Differentielles Bilanzelement bzw. Kontrollvolumen	137
7.4-1:	Schematische Darstellung des Funktionsprinzips einer PEM-Brennstoffzelle	143
7.4-2:	Potenzial-Verteilung in der Elektroden- und der Elektrolyt-Phase einer PEM-Brennstoffzelle	156
7.4-3:	Ladungstransfer in der Elektroden- und der Elektrolyt-Phase einer PEM-Brennstoffzelle	157
7.9-1:	Auf 2D-Modellgeometrie generiertes Gitternetz aus Rechteckelementen	174
7.9-2:	Verfeinertes Gitternetz an den Gaskanaleingängen.	175
7.10-1:	Numerischer Lösungsalgorithmus	177
7.10-1:	Konvergenzverhalten der einzelnen Gruppen während der numerischen Lösungsprozedur	178

7.11.1-1:	2D-Geschwindigkeitsfeld in den Gaskanälen unter Standardbedingungen	179
7.11.1-2:	3D-Geschwindigkeitsfeld in den Gaskanälen unter Standardbedingungen	180
7.11.1-3:	3D-Profil des gesamten molaren flächenbezogenen Wasserstoff-Flusses im Anoden-Gaskanal und den Anoden-Elektrodenschichten	181
7.11.1-4:	3D-Profil des gesamten flächenbezogenen Sauerstoff-Flusses im Kathoden- Gaskanal und den Kathoden-Elektrodenschichten	181
7.11.1-5:	3D-Profil des gesamten flächenbezogenen Wasserdampf-Flusses im Kathoden-Gaskanal und den Kathoden-Elektrodenschichten	182
7.11.2-1:	Sauerstoff-Massenanteil im Kathoden-Gaskanal und den Kathoden- Elektrodenschichten	183
7.11.2-2:	Wasserdampf-Massenanteil im Kathoden-Gaskanal und den Kathoden- Elektrodenschichten	183
7.11.2-3:	Molare räumliche Wasserstoff-Konzentration im Anoden-Gaskanal und den Anoden-Elektrodenschichten.	184
7.11.2-4:	Molare räumliche Wasserstoff-Konzentration im Anoden-Gaskanal und den Anoden-Elektrodenschichten mit nichtgestauchter Längsachse.	185
7.11.3-1:	Elektrisches bzw. elektronisches Potenzial in den Anoden- und Kathoden- Elektrodenschichten	186
7.11.3-2:	3D-Plot Ionisches Potenzial im Elektrolyt bzw. der Membran	187
7.11.3-3:	2D-Plot Ionisches Potenzial im Elektrolyt bzw. der Membran	187
7.11.3-4:	Gesamtstromdichte infolge des Elektronenstroms in den Anoden- und Kathoden-Elektrodenschichten	188
7.11.3-4:	Gesamtstromdichte infolge des Protonenstroms in der Membran und den katalytischen Schichten	188

7.11.4-1:	Druckverteilung in den Gaskanälen	189
7.11.4-2:	Druckverteilung in den Elektroden-schichten von Anode und Kathode	190
7.11.5-1:	2D-Plot Temperaturverteilung über alle Schichten	191
7.11.5-2:	3D-Plot Temperaturverteilung über alle Schichten (Zellspannung 0.6 V)	191
7.11.5-3:	3D-Plot Temperaturverteilung über alle Schichten (Zellspannung 0.3 V)	192
7.11.6-1:	Mit 2D-Simulationsmodell berechnete UI-Kennlinie für Standardbedingungen	193
7.11.6-2:	Mit 2D-Simulationsmodell berechnete PI-Kennlinie für Standardbedingungen	193
7.11.6-3:	Vergleich von experimenteller mit durch 2D-Simulation berechneter UI- und PI-Kennlinie für Standardbedingungen	194
7.11.6-4:	Vergleich von experimenteller mit durch 2D-Simulation berechneter UI- und PI-Kennlinie bei 120 °C (alle anderen Parameter Standardbedingungen).	195
7.11.6-5:	Vergleich von experimenteller mit durch 2D-Simulation berechneter UI- und PI- Kennlinie bei 180 °C (alle anderen Parameter Standardbedingungen)	195
7.11.6-6:	Mit dem Simulationsmodell berechnete UI-Kennlinien für Temperaturen von 120 - 180 °C (alle anderen Parameter Standardbedingungen)	196
7.11.6-7:	Vergleich von experimenteller mit durch 2D-Simulation berechneter UI- und PI-Kennlinie für 2 bar (alle anderen Parameter Standardbedingungen)	197
7.11.6-8:	Vergleich von experimenteller mit durch 2D-Simulation berechneter UI- und PI- Kennlinie für 3 bar (alle anderen Parameter Standardbedingungen).	198
7.11.6-9:	Mit dem Simulationsmodell berechnete UI-Kennlinien für symmetrische Drücke von 1 – 3 bar abs. (alle anderen Parameter Standardbedingungen)	198

- 7.11.6-10:** Mit dem Simulationsmodell berechnete UI- und PI-Kennlinien bei Anoden-Standard-Stöchiometrie $S_a = 1.2$ und einer Kathoden-Stöchiometrie von $S_k = 4$ (alle anderen Parameter Standardbedingungen) 199
- 7.11.6-11:** Mit dem Simulationsmodell berechnete UI-Kennlinien bei konstanter Anoden-Standard-Stöchiometrie $S_a = 1.2$ und Kathoden-Stöchiometrien von $S_k = 2$ und 4 (alle anderen Parameter Standardbedingungen) 200
-

Literaturverzeichnis

- [AEU06] Amtsblatt der Europäischen Union, *Spezifisches Programm Zusammenarbeit zur Durchführung des 7. Rahmenprogramms der Europäischen Gemeinschaft für Forschung, technologische Entwicklung und Demonstration (2007-2013)*, Entscheidung 2006/971/EG des Rates vom 19. Dez. 2006
- [AlbCasc03] Alberti G., Casciola M.: *Composite Membranes For Medium-Temperature PEM Fuel Cells*, Annu. Rev. Mater Res., 2003, 33, 129 – 154.
- [Alberti+00] Alberti G., Casciola M., Palombari R.: *Inorganoorganic proton conducting membranes for fuel cells and sensors at medium temperatures*, Journal of Membrane Science 172 (2000) 233 – 239.
- [Alberti+01] Alberti G., Casciola M., Massinelle L., Bauer B.: *Polymeric proton conducting membranes for medium temperature fuel cells (110 – 160 °C)*, Journal of Membrane Science 185 (2001), 73 – 81.
- [Anderl06] Anderl R.: Abschlussbericht PACE (Partners for the Advancement of Collaborative Engineering Education) -Virtuelle Produktentstehung – Fachgebiet Datenverarbeitung in der Konstruktion (DiK) der TU Darmstadt, 2006.
- [AtkPaul02] Atkins P., de Paula J.: *Atkins' Physical Chemistry*, OXFORD University Press, Seventh Edition, 2002.
- [Auz03] Auzinger W.: *Numerik partieller Differentialgleichungen – eine Einführung*, Vorlesungsskript TU Wien, Mai 2003.
- [Barbir05] Barbir F.: *PEM Fuel Cells – Theory and Practice*, Elsevir Academic Press, Burlington, USA, 2005.
- [Baum+06] Baumann W. W., Bunge U., Frederich O., Schatz M., Thiele F.: *Finite-Volumen-Methode in der Numerischen Thermofluidodynamik*, Manuskript zur Vorlesung im Fachgebiet Numerische Methoden der Thermofluidodynamik Fakultät V – Institut für Strömungsmechanik und Technische Akustik, Technische Universität Berlin, 5. Auflage 2006.
-

- [BernDji03] Berning T., Djilali N.: *Three-dimensional computational analysis of transport phenomena in a PEM fuel cell – a parametric study*, Journal of Power Sources 124 (2003), 440 – 452.
- [BernVer91] Bernardi D. M., Verbrugge M. W.: *Mathematical Model of a Gas Diffusion Electrode Bonded to a Polymer Electrolyte*, AIChE Journal, Vol. 37 No. 8, Aug. 1991, 1151 – 1163
- [Bird+05] Bird, R. B., Steart W. E., Lightfoot E. N.: *Transport Phenomena*, Second etdition, John Wiley & Sons, 2005.
- [Bjerr+01] Bjerrum N. J., Hjuler H. A., Li Q.: *Phosphoric acid doped polybenzimidazole membranes: Physicochmical characterization and fuel cell applications*, Journal of Applied Electrochemistry 31, 773 – 779, 2001.
- [Bjerr+03] Bjerrum N. J., He R., Li Q., Xia G.: *Proton conductivity of phosphoric acid doped polybenzimidazole and its composites with inorganic proton conductors*, Journal of Membrane Science 226 (2003) 169 – 184
- [Boed08] <http://www.boedeker.com>“, Celazole® PolyBenzImidazole Spezifikationen, Boedeker Plastics, Inc., 2008.
- [Bouchet+99] Bouchet R., Siebert E.: *Proton conduction in acid doped polybenzimidazole*, Solid State Ionics 118 (1999) 287–299.
- [Bouchet+01] Bouchet R., Miller S., Duclot M., Souquet J. L.: *A thermodynamic approach to proton conductivity in acid-doped polybenzimidazole*, Solid State Ionics 145 2001 69–78.
- [Bouras06] Bouras K.: *3 D-Simulationsmodell für eine PEM-Brennstoffzelle*, Diplomarbeit am Fachgebiet Datenverarbeitung in der Konstruktion der Technischen Universität Darmstadt, Juli 2006.
- [Braess02] Braess D.: *Finite Elemente – Theorie, schnelle Löser und Anwendungen in der Elastizitätstheorie*, Verlag Springer, 3. Auflage, 2002.
- [Burg+04] Burg K., Haf H., Wille F.: *Partielle Differentialgleichungen – Höhere Mathematik für Ingenieure, Naturwissenschaftler und Ingenieure*, Verlag B.G. Teubner, 3. Auflage, 2004.
-

- [CheddieD06] Cheddie D. F.: *Computational Modeling of Intermediate Temperature Proton Exchange Membrane (PEM) Fuel Cells*, Dissertation, Florida International University, Department of Mechanical Engineering, Miami, Florida 2006.
- [CheMuna05] Cheddie D., Munroe N.: *Review and comparison of approaches to proton exchange membrane fuel cell modelling*, Journal of Power Sources 147 (2005), 72 – 84.
- [CheMunb05] Cheddie D., Munroe N.: *Modelling of High Temperature PEM Fuel Cells Using FEMLAB*, Excerpt from the Proceedings of the COMSOL Users Conference Boston, 2005.
- [CheMuna06] Cheddie D., Munroe N.: *Mathematical model of a PEMFC using a PBI membrane*, Energy Conversion & Management 47 (2006) 1490 – 1504.
- [CheMunb06] Cheddie D., Munroe N.: *Parametric model of an intermediate temperature PEMFC*, Journal of Power Sources 156 (2006), 414 – 423.
- [CheMunc06] Cheddie D., Munroe N.: *Three dimensional modelling of high temperature PEM fuel cells*, Journal of Power Sources 160 (2006), 215 – 223.
- [CheMund06] Cheddie D., Munroe N.: *Analytical correlations for intermediate temperature PEM fuel cells*, Journal of Power Sources 160 (2006), 299 – 304.
- [CheMun07] Cheddie D., Munroe N.: *A two-phase model of an intermediate temperature PEM fuel cell*, International Journal of Hydrogen Energy, 32, (2007) 832-841.
- [ComCM08] COMSOL AB: *Chemical Engineering Module – Model Library, Version 3.5*, Stockholm Sept. 2008.
- [ComCU08] COMSOL AB: *Chemical Engineering Module – User's Guide, Version 3.5*, Stockholm Sept. 2008.
- [ComMC05] COMSOL AB: *COMSOL Multiphysics, Fuel Cell Modeling Minicourse, COMSOL 3.2*, Stockholm Oct. 2005.
-

- [ComMG08] COMSOL AB: *COMSOL Multiphysics – Modelling Guide, Version 3.5*, Stockholm Sept. 2008.
- [ComML08] COMSOL AB: *COMSOL Multiphysics – Model Library, Version 3.5*, Stockholm Sept. 2008.
- [ComUG08] COMSOL AB: *COMSOL Multiphysics – User’s Guide, Version 3.5*, Stockholm Sept. 2008.
- [Curtiss+99] Curtiss C. F., Bird R. B.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 38, p. 2515, 1999.
- [Dietr04] Dietrich, H.: *Partielle DGL für Ingenieure*, Institut für Optimierung und Stochastik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Sommersemester 2004
- [Datta+06] Datta R., Jalani N. H., Ramanib M., Ohlsson K., Buelte S., Pacifico G., Pollard R., Staudt R.: *Performance analysis and impedance spectral signatures of high temperature PBI-phosphoric acid gel membrane fuel cells*, *Journal of Power Sources* 160 (2006) 1096–1103.
- [Dutta+01] Dutta S., Shimpalee S., Van Zee J. W.: *Numerical prediction of mass-exchange between cathode and anode channels in a PEM fuel cell*, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 44 (2001) 2029 – 2042.
- [Eigenb+04] Eigenberger H., Meier F.: *Modellierung und Simulation der H₂-PEM-Brennstoffzelle*, *Chemie Ingenieur Technik* 2004, 76, No. 3.
- [ETEKAI05] BASF Fuel Cell Inc. (E-TEK Division), *Application Note: Series 12 MEA, Version 2.1*, 11. August 2005.
- [EURW03] Europäische Kommission – Generaldirektion Forschung: *Wasserstoffenergie und Brennstoffzellen – Eine Zukunftsvision*, Brüssel 2003.
- [FCHb04] U.S. - Department of Energy, EG&G Technical Services Inc., *Fuel Cell Handbook (Seventh Edition)*, Morgantown, West-Virginia, Nov. 2004.
- [Felder07] Felder G.: *Partielle Differenzialgleichungen für Ingenieurinnen und Ingenieure*, Hypertextuelle Notizen zur Vorlesung Analysis III WS 2002/03, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich.
-

- [FonNil01] Fontes E., Nilsson E.: *Modelling the Fuel Cell*, American Institute of Physics, 14 -17, Aug./Sept. 2001.
- [Fontes+04] Fontes E., Seyderhelm A.: *Simulation von Brennstoffzellen am Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme*, Chemie Ingenieur Technik 2004, 75, 3.
- [FuelCBD06] FuelCon: *Bauteildokumentation Typ: 4200190 C-100*, Magdeburg-Barleben, April 2006.
- [FuelCBH06] FuelCon: *Evaluator - Betriebsanleitung Hardware*, Vers. BZH0060038, Magdeburg-Barleben, März 2006.
- [FuelCSH06] FuelCon: *FuelWork Evaluator – Software Handbuch*, Vers. BZH0010037, Magdeburg-Barleben, Februar 2006.
- [FuelCMS06] FuelCon: *Evaluator – MSR-Spezifikation, Tag specification*, Magdeburg-Barleben, Juni 2006.
- [GeitWA04] Geitmann, S.: *Wasserstoffautos – Was uns in Zukunft bewegt*, Hydrogeit-Verlag 2006.
- [GeitWB04] Geitmann, S.: *Wasserstoff & Brennstoffzellen – Die Technik von Morgen*, Hydrogeit-Verlag, 2004.
- [Gurau+98] Gurau V., Liu H., Kakac S.: *Two-Dimensional Model for Proton Exchange Membrane Fuel Cells*, AIChE Journal, Vol. 44, No. 11, 2410–2422, 1998.
- [HaVi05] Hamann C. H., Vielstich W.: *Elektrochemie*, Wiley VCH-Verlag Weinheim Vierte Auflage, 2005.
- [Heinzel+06] Heinzel A., Mahlendorf M., Roes J.: *Brennstoffzellen – Entwicklung Technologie Anwendung*. C.F. Müller Verlag Heidelberg, 3. Auflage 2006.
- [Heise06] <http://www.heise.de/tr/artikel/print/80326>, heise-online - Technology-Review, Schäfer K.: *VW entwickelt neue Brennstoffzelle*, Nov. 2006.
- [HeliocBA01] Heliocentrics Energiesysteme: *Brennstoffzelle und Ausbildung*, Berlin 2001.
-

- [Hertel05] Hertel P.: *Herausforderungen einer Zukunftstechnik – Membranen für Brennstoffzellen*, ATZ 6/2005 – Jahrgang 107, Wiesbaden
- [Hinz05] Hinz S.: *Wasserfreie Protonenleiter für Brennstoffzellen auf der Basis von Imidazol und Benzimidazol: Synthese und Charakterisierung*, Dissertation am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften der Johannes Gutenberg Universität Mainz, 2005.
- [Holdcr+06] Holdcroft S., Liu Z. - S., Wilkinsion D. P., Wang H., Song D., Shi Z., Navessin T., Song C., Tang Y., Zhang J., Xie Z. u. Zhang J.: *High temperature PEM fuel cells*, Journal of Power Sources 160 (2006), 872-891.
- [Huth+08] Huth A., Scheffler R., Hübner G., Seyfried F., Wark M., Caro J.: *Präparation und Evaluation neuer Hybrid-Protonenleiter – Teil III: Phosphorsäureimprägnierte Polybenzimidazol-Polymerelektrolytmembran für den Brennstoffzellenbetrieb*, Chemie Ingenieur Technik 2008, 80, No 3, 307–315.
- [Inzelt+00] Inzelt G., Pineri M., Schultze J. W., Vorotyntsev M. A.: *Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospects*, Electrochimica Acta 45 (2000), 2403– 2421.
- [IPPC08] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC): *Climate Change: 2007 Synthesis Report- Summary for Policymakers*, IPPC Plenary XXVII Valencia, Spain, 12. – 17. Nov. 2007.
- [Jensen+06] Jensen J. O., Li Q., Pan C., Vestbo A. P., Mortensen K., Petersen H. N., Sorensen C. L., Nedergaard T. C., Schramm J., Bjerrum N. J.: *High temperature PEMFC and the possible utilization of the excess heat for fuel processing*, International Journal of Hydrogen Energy, (2006).
- [JunLan01] Jung M., Langer U.: *Methode der finiten Elemente für Ingenieure – Eine Einführung in die numerischen Grundlagen und Computersimulation*, Verlag B. G. Teubner, 1. Auflage, 2001.
- [Kazdal09] Kazdal T.: *Veremessung eines HT-PEM-Brennstoffzellenstacks*, Studienarbeit am Fachgebiet Thermische Verfahrenstechnik der Technischen Universität Darmstadt, Februar 2009.
- [Kazim+99] Kazim A., Liu H. T., Forges P.: *Modelling of performance of PEM fuel cells with conventional and interdigitated flow fields*, Journal of Applied Electroch. 29: 1409±1416, 1999

- [Kennar38] Kennard L.: *Kinetic Theory of Gases*, McGraw-Hill Book Company, New York and London, 1938.
- [Kerres01] Kerres J. A.: *Development of ionomer membranes for fuel cells*, Journal of Membrane Science 185 (2001), 3 – 27.
- [Kongst+07] Kongstein O. E., Berning T., Boreesen B., Seland F., Tunold R.: *Polymer electrolyte fuel cells based on phosphoric acid doped polybenzimidazole (PBI) membranes*, Energie 32 (2007), 418 – 422.
- [Korsg+06] Korsgaard R. A., Refshauge R., Nielsen M. P., Bang M., Kaer S. K.: *Experimental characterization and modelling of commercial polybenzimidazole-based MEA-performance*, Journal of Power Sources 162 (2006) 2349-2354
- [KnaAng00] Knabner P., Angermann L.: *Numerik partieller Differentialgleichungen – eine anwendungsorientierte Einführung*, Verlag Springer, 2000.
- [Kreuer+93] Kreuer K. D., Dippel T., Lassegues J. C., Rodriguez D.: *Proton conductivity in fused phosphoric acid; A H/P PFG-NMR and QNS study*, Solid State Ionics 61 (1993), 41 – 46.
- [Kreuer+98] Kreuer K. D., Fuchs A., Ise M., Spaeth M, Maier J.: *Imidazole and pyrazole-based proton conducting polymers and liquids*, Electrochimica Acta, Vol. 43, Nos 10 – 11, 1281 – 1288, 1998.
- [Kreuer00] Kreuer K. D.: *On the complexity of proton conduction phenomena*, Solid State Ionics 136–137 (2000) 149–160.
- [Kreuer+04] Kreuer K. D., Paddison J. S., Spohr E., Schuster M.: *Transport in Proton Conductors for Fuel-Cell Applications: Simulations, Elementary Reactions, and Phenomenology*, Chemical Reviews, 2004, Vol. 104, No. 10, 4637-4678.
- [Kreuer+06] Kreuer K. D., Steininger H., Schuster M., Maier J.: *Intermediate temperature proton conductors based on phosphonic acid functionalized oligosiloxanes*, Solid State Ionics 177 (2006) 2457–2462.
- [Kurzwo3] Kurzweil P.: *Brennstoffzellentechnik – Grundlagen, Komponenten, Systeme, Anwendungen*, Vieweg-Verlag, 1. Auflage 2003

- [LanBör07] Landolt-Börnstein New Series: *Chapter 3: Diffusion in Pure Gases*, IV/15 A, DOI: 10.1007/978-3-540-49781-9_28, Springer-Verlag 2007.
- [Lang07] Lang S.: *Leistungsvergleich von Nieder- und Mitteltemperatur-Brennstoffzellen*, Studienarbeit am Fachgebiet Thermische Verfahrenstechnik der Technischen Universität Darmstadt, März 2007.
- [LarDi03] Larminie J., Dicks A.: *Fuel Cell Systems Explained*. John Wiley & Sons, Chichester, 2. Edition, 2003.
- [Lee+06] Lee S. J., Peng J.: *Numerical simulation of proton exchange membrane fuel cells at high operating temperature*, Journal of Power Sources 162 (2006), 1182 – 1191.
- [Lemes04] Lemes Z.: *Modellbildung und Simulation des dynamischen Verhaltens einer Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle*, Dissertation im Fachbereich Elektrotechnik und Informationstechnik der Technischen Universität Darmstadt, Nov. 2004.
- [Li+03] Li Q., He R., Jensen J. O., Bjerrum N. J.: *Approaches and recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells operating above 100 °C*, Chem. Mater., 2003, 15, 4896-4915.
- [Li+04] Li Q., He R., Berg R. W., Hjuler H. A. Bjerrum N. J.: *Water uptake and acid doping of polybenzimidazoles as electrolyte membranes for fuel cells*, Solid State Ionics 168 (2004) 177–185.
- [Li+05] Li Q., Jensen J. P., Noyé P. P., Pan C. u. Bjerrum N. J.: *Proton Conductivity and operational features of PBI-based Membranes*, Proceedings of the 26th Risø International Symposium on Materials Science: Solid State Electrochemistry, 2005.
- [Link+00] Linkous C. A., Kopitzke R. W., Nelson G. L.: *Thermal stability of high temperature polymers and their sulfonated derivatives under inert and saturated vapor conditions*, Polymer Degradation and stability 67 (2000) 335 – 344
- [Liu+06] Liu Z., Wainright J., Litt M.H., Savinell R.: *Study of the oxygen reduction reaction (ORR) at a Pt interfaced with phosphoric acid doped polybenzimidazole at elevated temperature and low relative humidity*, Electrochimica Acta 1006; 51: 3914

- [Loba+07] Lobato J., Canizares P., Rodrigo M. A., Linares J. J.: *PBI-based polymer electrolyte membranes fuel cells - Temperature effects on cell performance and catalyst stability*, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 3910–3920.
- [Mai03] Mai E., *Simulation von Wärme- und Stofftransport in einer SOFC*, Diplomarbeit am Institut für Energietechnik der Technischen Universität Berlin und Webasto Thermosysteme GmbH, 2003.
- [Meier04] Meier F.: *Stofftransport in Polymerelektrolyt-Membranen für Brennstoffzellen – experimentelle Untersuchung, Modellierung und Simulation*, Dissertation am Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart, 2004.
- [Meyer+99] Meyer W. H., Kreuer K. D., Bozkurt A., Wegner G.: *Proton-conducting polymer electrolytes based on phosphoric acid*, *Solid State Ionics* 125 (1999) 225–233.
- [Miley+06] Miley G. H., Hawkins G., Englander J.: *Development of a coupled 2D-3D fuel cell model for flow field analysis*, Excerpt from the Proceedings of the COMSOL Users Conference 2006 Boston.
- [Münch+01] Münch W., Kreuer K. D., Silvestri W., Maier J., Seifert G.: *Solid State Ionics* 2001, 145, 437.
- [NEP2.107] Strategierat Wasserstoff und Brennstoffzellen: *Nationaler Entwicklungsplan Version 2.1 zum Innovationsprogramm Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie*, März 2007.
- [NIP06] Bundesministerien für Verkehr, Bildung und Forschung und Wirtschaft und Technologie: *Nationales Innovationsprogramm Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie*, Mai 2006.
- [O'Hayre+06] O'Hayre, R. P., Cha S. - W., Colella W., Prinz F. B.: *Fuel Cell Fundamentals*, John Wiley & Sons, 2006.
- [Patank80] Patankar, Suhas V.: *Numerical Heat Transfer Fluid Flow*, Taylor & Francis, Hemisphere Publishing Corporation, 1980.
- [Pild05] Pilditch S.: *Model of High Temperature PEM Fuel Cell (PBI) Using FEMLAB*, Symposium on High Temperature PEM Fuel Cells, Rio Greece, Sept. 2005.
-

- [PEMTIB06] PEMEAS Fuel Cell Technologies (BASF Fuel Cell): *Celtec® P 1000 Membrane Electrode Assembly – Technical Information Brochure*, 2006.
- [PEMAI06] PEMEAS Fuel Cell Technologies (BASF Fuel Cell): *Assembly instruction for PEMEAS High Temperature Celtec® P Series 1000 MEAs*, 2006.
- [Quart+06] Quartarone E., Carollo A., Tomasi C., Mustarelli P., Belotti F., Magistris A., Maestroni F., Parachini M., Garlaschelli L., Righetti P. P.: *Develop-ments of new proton conducting membranes based on different polybenzimidazole structures for fuel cells applications*, Journal of Power Sources 160 (2006) 175–180.
- [RodKer01] Roduner E., Kerres J.: *Die protonenleitende Membran – Schlüsselkomponente einer Brennstoffzelle – Wechsel/Wirkungen*, Jahrbuch 2001
- [Rösler05] Rösler H. W.: *Membrantechnologie in der Prozessindustrie – Polymere Membranwerkstoffe*, Chemie Ingenieur- Technik 2005 , 77, No. 5
- [Ruck+97] Ruckenstein E., Liu H.: *Self-Diffusion in Gases and Liquids*, Ind. Eng. Chem. Res. 1997, 36, 3927 – 3936.
- [RuffRol05] Ruffmann B., Rohland B.: *Membranen für Brennstoffzellen*, Chemie Ingenieur Technik 2005, 77, No. 5.
- [Sandel07] Sandel K.: *Experimentelle Untersuchung von Nieder- und Mitteltemperatur-Brennstoffzellen*, Studienarbeit am Fachgebiet Thermische Verfahrenstechnik der Technischen Universität Darmstadt, Nov. 2007.
- [Savado04] Savadogo O.: *Emerging membranes for electrochemical systems Part II. High temperature composite membranes for polymer electrolyte fuel cell (PEFC) applications*, Journal of Power Sources 127 (2004), 135 – 161.
- [Savin+95] Savinell R. F., Wang J.-T., Wainright J., Litt M., Yu H.: *A H₂/O₂ Fuel Cell Using Acid Doped Polybenzimidazole as Polymerelectrolyte*, Electro-chimica Acta Vol. 41. No. 2. pp. 193-197, July 1995.
-

- [Savin+04] Savinell F., Liu Z., Wainright S.: *High temperature polymer electrolytes for PEM fuel cells: study of the oxygen reduction reaction (ORR) at a Pt-polymer electrolyte interface*, Chemical Engineering Science 59(2004), 4833-38.
- [SavXin00] Savadogo O., Xing B.: *Hydrogen/oxygen polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) based on acid-doped polybenzimidazole (PBI)*, Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 3, 345 – 349 (2000).
- [Schäfer99] Schäfer, M.: *Numerik im Maschinenbau*, Verlag Springer, 1999.
- [SchäfVo03] Schäfer, M.: *Vorlesungsskript – Numerische Berechnungsverfahren*, Fachgebiet Numerische Berechnungsverfahren im Maschinenbau an der TU Darmstadt, April 2003
- [SchäfÜb03] Schäfer, M., Heck M.: *Übungsskript zur Vorlesung Numerische Berechnungsverfahren*, Fachgebiet Numerische Berechnungsverfahren im Maschinenbau an der TU Darmstadt, April 2003
- [SchaKun07] Schade H., Kunz E.: *Strömungslehre*, Bearbeitet von F. Kameier und C. O. Paschereit, 3. Auflage, Verlag de Gruyter, Berlin – New York, 2007
- [Scharf03] Scharfenberger G. E.: *Wasserfreie polymere Protonenleiter für Brennstoffzellen durch Immobilisierung von Imidazol*, Dissertation am Fachbereich Chemie und Pharmazie der Johannes Gutenberg Universität Mainz, 2003.
- [Scheff+a07] Scheffler R., Huth A., Hübner G., Wark M., Caro J.: *Präparation und Evaluation neuer Hybrid-Protonenleiter – Teil I: Ionische Flüssigkeiten als Modifikator in Nafion®-Hybridmembranen*, Chemie Ingenieur Technik 2007, 79, No. 8, 1175 – 1182.
- [Scheff+b07] Scheffler R., Huth A., Hübner G., Wark M., Marschall R., Caro J.: *Präparation und Evaluation neuer Hybrid-Protonenleiter – Teil II: Anorganische Nanoteilchen als Modifikator in Nafion®-Hybridmembranen*, Chemie Ingenieur Technik 2007, 79, No. 12, 2035 – 2041.
- [Scherer+08] Volume Editor Scherer G. G., With contributions by Abadie M. J. M., Benicewicz B. C., Diat O., Gebel G., Kostoglodov P.V., Likhachev D. Y., Mader J., Marestin C., Maier G., Meier-Haack J., Mercier R., Pintauro P. N., Rusanov A. L., Schmidt T. J., Voytekunas V. J., Wycisk R., Xiao L.: *Advances in Polymer Science – Fuel Cells II* - 216, Springer- Verlag Berlin-Heidelberg 2008.

- [SchmBau08] Schmidt T. J., Baurmeister J.: *Properties of high-temperature PEFC Celtec®-P 1000 MEAs in start/Stop operation mode*, Journal of Power Sources 176 (2008) 428 – 434.
- [Scott+07] Scott K., Pilditch S., Mamlouk M.: *Modelling and experimental validation of a high temperature polymer electrolyte fuel cell*, J. Appl. Electrochem. (2007), 37, 1245- 1259.
- [Seland+06] Seland F., Berning T., Borresen B., Tunold R.: *Improving the performance of high-temperature PEM fuel cells based on PBI electrolyte*, Journal of Power sources 160 (2006) 27 – 36.
- [Siegel06] Siegel C.: *Two-Dimensional, Non Isothermal, Two-Phase Flow inside the Gas Diffusion Layer Unit of the Polymer-Electrolyte-Membrane Fuel Cell*, Excerpt from the Proceedings of the COMSOL Users Conference 2006 Frankfurt.
- [Siegel+07] Siegel C., Bandlamudi G., Heinzel A.: *Numerical Simulation of a High-Temperature PEM (HTPEM) Fuel Cell*, Excerpt from the Proceedings of the COMSOL Users Conference 2007 Grenoble.
- [Siegel08] Siegel C.: *Review of computational heat and mass transfer modelling in polymer-electrolyte-membrane (PEM) fuel cells*, Energy 33 (2008) 1331-1352.
- [Smol05] Smolinka, T.: *Untersuchungen an einer mit Reformat betriebenen PEM-Brennstoffzelle*, Dissertation an der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Ulm, Mai 2005.
- [SpurAks06] Spurk H., Aksel N.: *Strömungslehre – Einführung in die Theorie der Strömungen*, Verlag Springer, 7. Auflage, 2006.
- [SteMay99] Stephan K., Mayinger F.: *Thermodynamik*, Verlag Springer, Berlin, 1999.
- [Stenger+05] Stenger H. G., Guvelioglu G. H.: *Computational fluid dynamics modeling of polymer electrolyte membrane fuel cells*, Journal of Power Sources 147 (2005), 95 – 106.
- [Strauss95] Strauss W. A.: *Partielle Differentialgleichungen- Eine Einführung*, Verlag Friedr. Vieweg & Sohn, 1995.
-

- [Stüber04] Stüber S.: *Simulation einer wasserstoffbetriebenen PEM-Brennstoffzelle für unterschiedliche Leistungsklassen*, Diplomarbeit am Fachgebiet Thermische Verfahrenstechnik der Technischen Universität Darmstadt, Nov. 2004.
- [Ulbr06] Ulbricht M.: *Advanced functional polymer membranes*, Polymer 47 (2006), 2217 – 2262.
- [Völz04] Völz D. geb. Wildner: *Konzeption einer Virtuellen Brennstoffzelle*, Diplomarbeit am Fachgebiet Produktentwicklung und Maschinenelemente der TU Darmstadt, Dez. 2004.
- [VWHPat08] Offenlegungsschrift Deutsches Patent- und Markenamt DE 10 2007 207 A1 2008.12.04: *Gasdiffusionselektrode und diese enthaltene Membran-Elektroden-Einheit für eine Brennstoffzelle*, Anmelder: Volkswagen AG, 38440 Wolfsburg, DE, Erfinder: Huth, Andreas; Jacksch, Christiane Dr. und Hübner, Gerold, Dr.
- [VWSeyf07a] Volkswagen Aktiengesellschaft Konzernforschung, Seyfried F.: *Die Entwicklung alternativer Antriebe und Treibstoffe zur Lösung von Umweltproblemen und Steigerung der Wettbewerbsfähigkeit der Automobilindustrie – Impulse für Programmlinie A3plus*, Österreichisches F&E Förderprogramm A3plus, 26.06.2007.
- [VWSeyf07b] Volkswagen Aktiengesellschaft Forschung Brennstoffzelle, Seyfried F.: *Null Emissionen möglich machen – Brennstoffzelle und Elektroantrieb von Volkswagen*, September 2007
- [Wang+06] Wang X., Shi Z., Zhang Z.: *Comparison of Two-Dimensional PEM Fuel Cell Modeling using COMSOL Multiphysics*, Excerpt from the Proceedings of the COMSOL Users Conference 2006 Boston.
- [Wark+94] Wark K., Wark Jr. K.: *Advanced thermodynamics for engineers*. New York, Mc-Graw Hill, 1994.
- [WBZUP08] Weiterbildungszentrum Brennstoffzelle Ulm: Aigle T., Jörrissen L., Scholta J., Lehnert W., Garche J., Kabza A., Hartnig C., Roser J.: *PEFC-intensiv-course*, 14. – 18. März 2008.
- [Wedl04] Wedler G.: *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 5. Edition, 2004.
- [Wöhr00] Wöhr M.: *Instationäres thermodynamisches Verhalten der Polymermembran-Brennstoffzelle*, Fortschritts-Bericht VDI-Reihe 3 Nr. 630, VDI-Verlag 2000.

- [XiaD03] Xiao Y.: *Novel Polybenzimidazole Derivates For High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Applications*, Dissertation, Rensselaer Polytechnic Institute Troy, New York, December 2003.
- [Yan+06] Yan Q., Toghiani H., Causey H.: *Steady state and dynamic performance of proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) under various operating conditions and load changes*, Journal of Power Sources 161 (2006) 492–502
- [Zenith+06] Zenith F., Seland F., Kongstein O. E., Borresen B., Tunold R., Skogestad S.: *Control-orientated modelling and experimental study of the transient response of a high-temperature polymer fuel cell*, Journal of Power Sources 162 (2006), 215 – 227.
- [Ziegler05] Ziegler C.: *Modeling and Simulation of the Dynamic Behavior of Portable Proton Exchange Membrane Fuel Cells*, Dissertation an der Fakultät für Physik der Universität Konstanz und Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme Freiburg, Nov. 2005.
- [Zimm07] Zimmermann W. B. J.: *Multiphysics Modelling with Finite Element Methods*, World Scientific 2007.
-

LEBENS LAUF

Angaben zur Person:

Name:	Löhn
Vorname:	Helmut Christian Arno
Geburtsdatum:	28. Januar 1958
Geburtsort:	Löhnberg, Kreis Limburg/Weilburg
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Familienstand:	ledig

Schulbildung:

Sept. 1964 bis Juli 1967:	Grund-/Volksschule Löhnberg
Sept. 1967 bis Juli 1973:	Mittelschule Weilburg, Abschluss: Mittlere Reife
Sept. 1973 bis Juni 1976	Gymnasium Phillipinum Weilburg, Abschluss: Allgemeine Hochschulreife
Juli 1976 bis Sept. 1977	verschiedene Aushilfstätigkeiten

Studium:

Okt. 1977 bis Sept. 1978	2 Semester Mathematikstudium an der Universität Gießen
Okt. 1978 bis März 1985	13 Semester Maschinenbau/Verfahrenstechnik-Studium an der Technischen Universität Clausthal, Abschluss: Diplom-Ingenieur (TU)

Beruf:

Aug. 1985 bis Okt. 1985	Techn. Angestellter Fa. Öko-Systeme GmbH
Nov. 1985 bis Dez. 1988	Techn. Angestellter Fa. VDO-Adolf-Schindling AG
Jan. 1989 bis April 1993	Gruppenleiter Fa. BUDERUS HEIZTECHNIK GmbH
Mai 1993 bis April 1995	Referendariat für das Lehramt an beruflichen Schulen am Studienseminar Gießen und der Wilhelm-Knapp-Schule in Weilburg, Abschluss: Zweite Staatsprüfung
Aug. 1995 bis März 1998	Studienrat zur Anstellung an der Wilhelm-Knapp-Schule
Seit April 1998	Studienrat auf Lebenszeit - Lehrtätigkeit als Studienrat an der Werner-von-Siemens-Schule in Wetzlar (seit 2005) und der Wilhelm-Knapp-Schule in Weilburg
Seit Sept. 2002	Wissenschaftlicher Mitarbeiter mit externem Status am Fachgebiet Thermische Verfahrenstechnik der TU Darmstadt neben der hauptamtlichen Tätigkeit als Studienrat
